ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 JUILLET 1960.

PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARILLON.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale plusieurs Ouvrages parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Histoire de la pensée. I. *Leibniz et la dynamique. Les textes de* 1692, par Pierre Costabel.

2° Université d'Aix-Marseille. *La Bibliothèque de la faculté des sciences de Marseille.*

3° *Proceedings of the symposia held during the diamond Jubilee of the Haffkine Institute. Jan* 10th *to* 14th 1959.

4° Organisation européenne pour la recherche nucléaire. *Rapport annuel* 1959.

5° *Hearings before the Joint committee on atomic energy Congress of the United States. Eighty-sixth Congress. Second Session on development, growth and state of the atomic energy industry.* 1960. Pursuant to Section 202 of the atomic energy act of 1954. February 16, 17, 18, 19, 23, 24 and 25, 1960.

6° Academia republicii populare Romîne. Acustica în construcții. *Bazele acusticii clàdirilor*, de A. Necșulea.

7° Id. Biblioteca de biologie vegetală. *Mlaștinile de turbà din Republica popularа Romînă*, de Emil Pop.

Il signale également trois fascicules multicopiés :

Séminaire Bourbaki. 12e année, 1959-1960. *Textes des Conférences.* Fascicule 1 : *Exposés* 187 *à* 192; Fascicule 2 : *Exposés* 193 *à* 198; Fascicule 3 : *Exposés* 199 *à* 204. 2e édition.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude des dégradations de l'amidon de certains produits céréaliers.* Note (*) de MM. **Marcel Kapp**, **Charles Legrand** et **Jean-Jacques Trillat**.

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de la structure plus ou moins cristalline de l'amidon entrant dans la constitution des pâtes de boulangerie et de biscotterie. Il semble que le degré d'ordre décelé soit un facteur à retenir pour l'appréciation de la digestibilité.

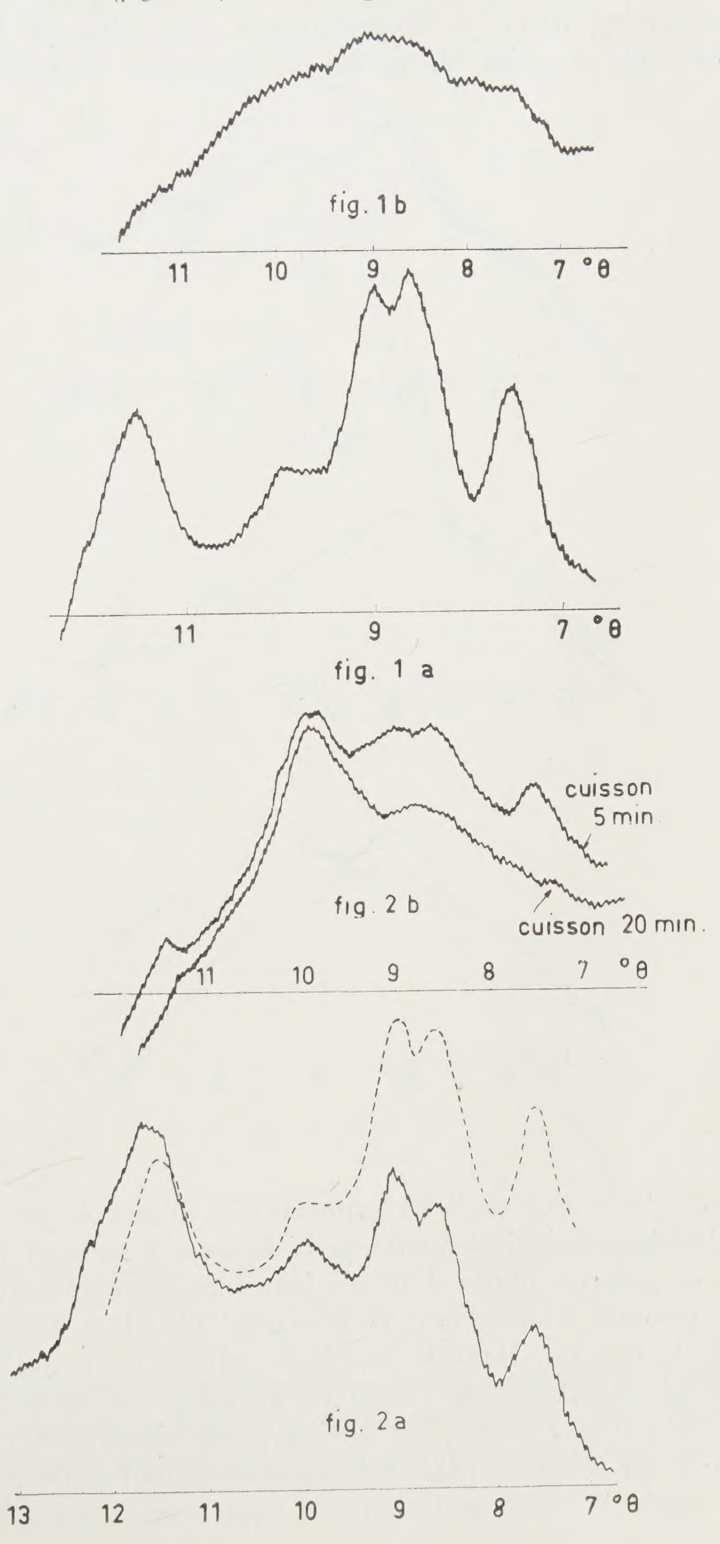
On sait que la structure des amidons relève d'un ordre très relatif et que le diagramme de diffraction de rayons X de ces corps montre seulement des pics élargis, dont le sommet correspond aux distances interatomiques les plus fréquemment présentes, valeurs autour desquelles se distribuent statistiquement les distances voisines.

La technique du diffractomètre, qui associe la focalisation du rayonnement X à l'emploi des compteurs de photons, permet d'obtenir rapidement des enregistrements significatifs. L'un de nous ([1]) a déjà utilisé cette méthode pour l'étude de l'hydratation des diverses familles d'amidons. Nous nous sommes proposés de vérifier qu'il était possible, grâce à la même technique, de déceler les variations structurales de la phase amylacée, constituant essentiel de la farine de froment, au cours des opérations de panification et de biscotterie.

Nos conditions expérimentales caractérisent l'emploi correct d'un diffracteur à compteur : tension et débit du tube hautement stabilisés, bonne linéarité de l'amplificateur du dispositif enregistreur; la vitesse d'exploration du domaine angulaire choisi : 7 à 13° en θ, habituellement, est assez lente : 1° (θ) en 5 mn. La possibilité d'employer des vitesses plus élevées permet d'obtenir le diagramme en quelques minutes, ce qui est intéressant si l'échantillon évolue assez vite en fonction du temps.

La digestibilité d'un amidon peut être reliée, notamment, à sa structure; on sait, par exemple, que le grillage des farines les rend plus digestibles. D'une autre manière, L. Lévy et R. Jacquot ([2]) ont montré qu'un broyage intense d'une fécule la rend digestible à l'état cru; aussi avons-nous soumis des échantillons de farine de blé aux broyages particulièrement énergiques d'un vibro-broyeur oscillant ([3]) dont la durée n'a pas excédé 1 h. La farine broyée montre, au microscope optique, les grains d'amidon comme des disques plats et élargis ayant perdu leur réfringence et devenus élastiques à la pression; elle forme avec un peu d'eau de l'empois à froid et est colorée

en bleu violacé par l'iode. La figure 1 reproduit les diagrammes de diffraction fournis par la farine témoin et la farine broyée ; alors que le diagramme de la farine témoin (*fig.* 1 *a*) est très proche de celui de l'amidon, celui



de la farine broyée (*fig.* 1 *b*) ne montre plus qu'un halo dont le maximum est voisin de l'angle $\theta = 9^{\circ}$, halo qui caractérise une substance amorphe. Une pâte crue formée uniquement de farine (100 parties en poids) et d'eau (60 parties) donne le diagramme en trait plein de la figure 2 *a*; l'enregistrement, en pointillé, qui lui est superposé est relatif à la farine

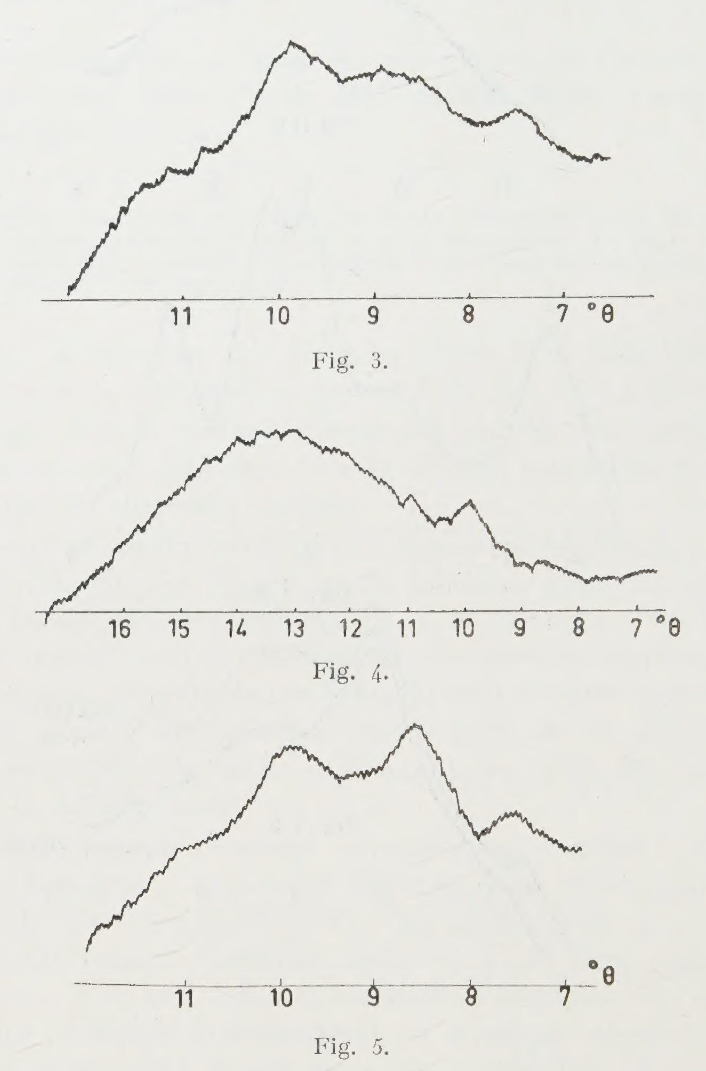


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

originale et montre que seuls les rapports des intensités des pics ont été modifiés; les deux enregistrements de la figure 2 *b* correspondent à cette pâte cuite en galettes plates dans un four tunnel (température moyenne de 225° C) pendant 5 et 20 mn; ils montrent bien la « décristallisation » progressive de la pâte. Dans le cas d'une pâte à pain, qui diffère de la précédente par l'addition de Na Cl et de levure de boulangerie, cuite également en galettes plates, on obtient l'enregistrement reproduit sur la figure 3; il est le même pour des cuissons variant entre 5 et 20 mn et il est très voisin de celui de la figure 2 *b* qui correspond à la cuisson de

durée 20 mn. L'addition de malt cristallisé (0,5 à 1,5 %) n'entraîne pas de différence significative.

Par ailleurs, nous avons examiné un échantillon de pain d'origine commer-

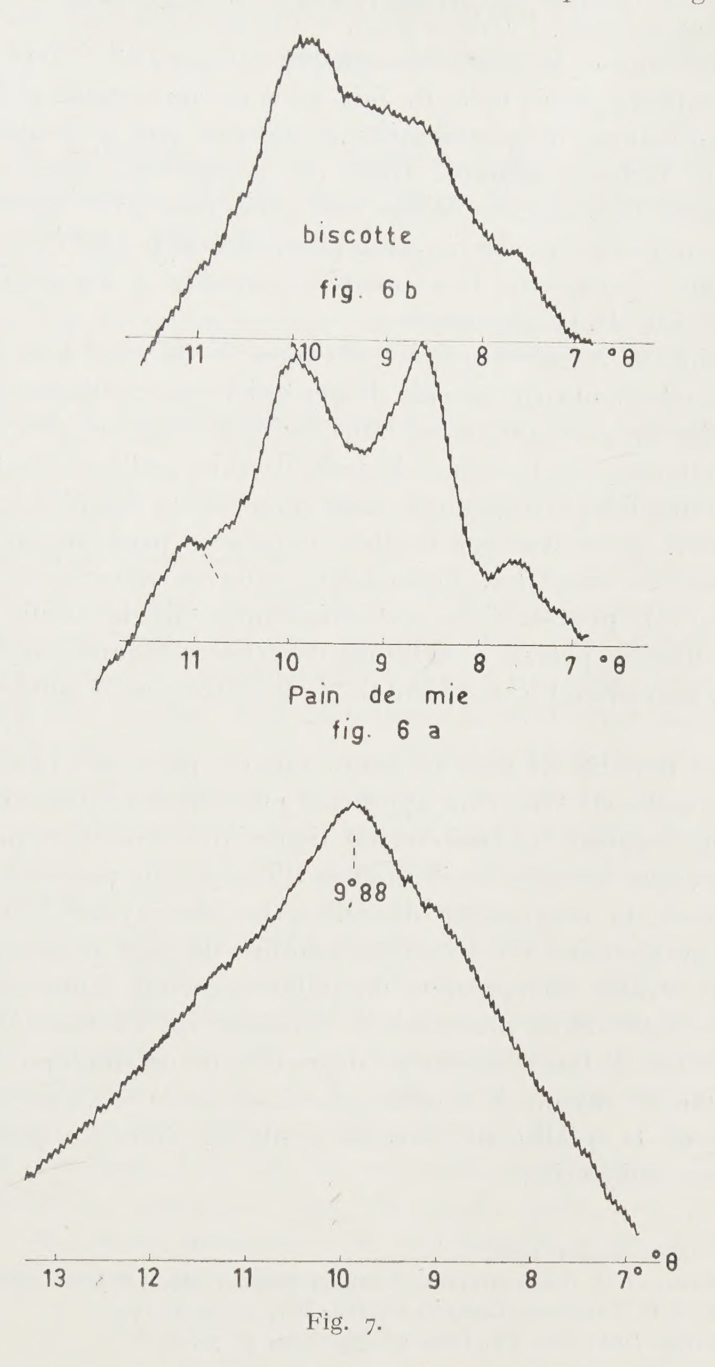


Fig. 7.

ciale fabriqué à partir d'une « poolish » (levain préalable); l'enregistrement de la figure 4 montre qu'à la suite du pic à 9° 90, caractéristique pour tous les produits cuits, se trouve un halo important dont le maximum correspond à environ 13°.

Nous avons alors réalisé au laboratoire un pain non plus en galettes plates, mais en lui donnant la forme et le volume habituels du pain de boulangerie; le diagramme obtenu (*fig.* 5) montre une phase amylacée beaucoup moins bien « décristallisée » où des pics caractéristiques se discernent très bien; de plus, l'enregistrement poursuivi vers les grands angles ne manifeste pas de halo. En fait, nous ne connaissons ni le processus exact des opérations de panification pratiquées par le boulanger, ni la nature de la farine employée. Dans ces conditions, nous ne pouvons expliquer, pour l'instant, les différences observées pour ces échantillons qui avaient subi la même dessiccation préalable (48 h à 30° C) avant la prise du diagramme. Ceci montre la nécessité de procéder à des essais rigoureux dans le domaine de la panification.

Par addition de matières grasses, de sucre et de malt à la pâte et par cuisson en moule on obtient un pain de mie qui donne un diagramme (*fig.* 6*a*) voisin de celui du pain obtenu en laboratoire mais où les pics sont encore mieux caractérisés; les tranches de pain de mie, grillées, conduisent aux biscottes auxquelles correspond le diagramme de la figure 6 *b*; il est tout à fait différent et montre que la phase amylacée perd une grande partie de son caractère cristallin. Cependant, selon la nature des opérations d'élaboration et peut-être les caractéristiques de la farine initiale, le diagramme obtenu présente certaines différences comme en témoigne la figure 7 qui correspond à une formule de biscottes, mais cuites en galettes plates.

Il est donc possible de détecter pour tous ces produits étudiés des différences éventuelles de structure apportées par divers traitements technologiques parmi lesquels les traitements thermiques semblent jouer un rôle important et que les moyens ordinaires d'analyse ne peuvent déceler. La transformation du diagramme de diffraction de rayons X montrant la disparition progressive d'un certain nombre de pics caractéristiques en un halo qui traduit un caractère cristallin beaucoup moins accentué, est à relier à la digestibilité des produits élaborés, car l'accessibilité physico-chimique est liée de façon étroite au degré d'ordre qu'implique la structure. La diffraction de rayons X semblerait constituer, à cet égard, un moyen de contrôle de la qualité de certains produits, livrés au public, à l'abri de jugements subjectifs.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) C. Legrand et O. Yovanovitch, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1553.

(2) J. Lévy et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 207, 1948, p. 374.

(3) Draignaud, *Bull. Soc. Fr. Cér.*, n° 44, 1959, p. 71.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Laboratoire de la Biscuiterie Alsacienne.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GRAPHES. — *Une condition suffisante d'existence d'un circuit hamiltonien.* Note (*) de M. **Alain Ghouila-Houri**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Cette Note contient la démonstration d'une conjecture énoncée par C. Berge qui généralise à la fois un théorème de König et un théorème de Dirac.

1. Théorème. — *Si un graphe fortement connexe* (X, Γ) *a la propriété* $(\mathcal{P})$ *suivante*

$$\forall x \in X, \qquad x \notin \Gamma x \qquad \text{et} \qquad |\Gamma x| + |\Gamma^{-1} x| \geqq |X|,$$

il possède un circuit hamiltonien (¹).

Démonstration. — Nous allons supposer dans tout ce qui suit que le théorème est vrai pour $|X| < n$, et qu'il existe un graphe fortement connexe (X, Γ) ayant la propriété $(\mathcal{P})$, ayant n sommets, et ne possédant pas de circuit hamiltonien. Nous aboutirons à un résultat absurde.

a. Soit $x \in X$; en raison de $(\mathcal{P})$, il existe $y \in X$ tel que $y \in \Gamma x$ et $x \in \Gamma y$. Il existe donc au moins un circuit élémentaire. Soit $(x_0, x_1, \ldots, x_{m-1}, x_0)$ l'un des circuits élémentaires ayant le plus grand nombre d'arcs : $m < n$. Les indices $0, 1, \ldots, m-1$ seront considérés comme des entiers modulo m; nous poserons $X_0 = \{x_0, x_1, \ldots, x_{m-1}\}$. Soient $X_1, \ldots, X_p$ les composantes fortement connexes du sous-graphe engendré par $X - X_0$.

Si $x \in X - X_0$, il n'existe pas d'indice k tel que $x \in \Gamma x_k$ et $x_{k+1} \in \Gamma x$ puisque m est le nombre maximal d'arcs d'un circuit élémentaire. D'autre part, si $x \in X_i$ et $y \in X_j$ $(i, j \neq 0,\ i \neq j)$ on ne peut avoir à la fois $x \in \Gamma y$ et $y \in \Gamma x$ étant donné que X_i et X_j sont deux composantes distinctes. Il en résulte que les sous-graphes engendrés par $X_1, \ldots, X_p$ ont la propriété $(\mathcal{P})$ et possèdent donc chacun un circuit hamiltonien.

On en déduit en particulier que $|X_i| \leqq X_0$ pour $i = 1, \ldots, p$.

Si $x \in X - X_0$, *on ne peut avoir à la fois* $\Gamma x \cap X_0 = \emptyset$, *et* $x \notin \Gamma X_0$. En effet, supposons $x \in X_i$; on a, pour $j \neq i$:

$$|\Gamma x \cap X_j| + |\Gamma^{-1} x \cap X_j| \leqq |X_j|;$$

d'autre part

$$|\Gamma x \cap X_i| + |\Gamma^{-1} x \cap X_i| \leqq 2[|X_i| - 1],$$

d'où

(1) $$|\Gamma x \cap X_0| + |\Gamma^{-1} x \cap X_0| \geqq 2 + |X_0| - |X_i| \geqq 2.$$

b. Il existe une composante X_i *telle que* $\Gamma X_i \cap X_0 \neq \emptyset$ *et* $\Gamma X_0 \cap X_i \neq \emptyset$. Cela est vrai pour $p = 1$ puisque le graphe est fortement connexe. Si ce n'est pas vrai avec $p \geqq 2$, considérons le sous-graphe engendré par $X_0 \cup X_1$: il a la propriété ($\mathcal{P}$). Supposons par exemple que $\Gamma X_0 \cap X_1 = \emptyset$ et soit $(z_1, \ldots, z_r)$ un chemin élémentaire avec

$$z_1 \in X_0, \qquad z_r \in X_1, \qquad z_2 \notin X_0 \cup X_1, \qquad \ldots, \qquad z_{r-1} \notin X_0 \cup X_1.$$

En créant l'arc (z_1, z_r) nous rendons fortement connexe le sous-graphe engendré par $X_0 \cup X_1$ puisque, d'après *a*, $\Gamma X_1 \cap X_0 \neq \emptyset$.

Nous obtenons ainsi un circuit élémentaire ayant plus de m arcs, ce qui est absurde.

c. Soit Y une composante telle que $\Gamma Y \cap X_0 \neq \emptyset$ et $\Gamma X_0 \cap Y \neq \emptyset$ et soit $(y_0, \ldots, y_{q-1}, y_0)$ un circuit hamiltonien de Y. Les indices 0, 1, ..., $q - 1$ seront considérés comme des entiers module q.

Nous allons montrer que $\forall y \in Y, \Gamma y \cap X_0 \neq \emptyset$ *et* $y \in \Gamma X_0$. En effet, soit par exemple $y_j \notin \Gamma X_0$. Soit t tel que $y_{j+1} \notin \Gamma X_0$, ..., $y_{j+t-1} \notin \Gamma X_0$, $y_{j+t} \in \Gamma X_0$, et soit $x_k \in X_0$ tel que $y_{j+t} \in \Gamma x_k$. Alors $x_{k+1} \notin \Gamma y_{j+t-1}$, $x_{k+2} \notin \Gamma y_{j+t-1}$, $\ldots$, $x_{k+q} \notin \Gamma y_{j+t-1}$, sans quoi il existerait un circuit élémentaire comportant plus de m arcs. Mais alors on a $|\Gamma^{-1} y_{j+t-1} \cap X_0| = 0$ et $|\Gamma y_{j+t-1} \cap X_0| \leqq m - q$, ce qui contredit (1).

d. Posons

$$\alpha_{ij} = 1 \text{ si } y_j \in \Gamma x_i, \qquad \alpha_{ij} = 0 \text{ si } y_j \Gamma \notin x_i,$$
$$\beta_{ij} = 1 \text{ si } x_{i+1} \in \Gamma y_j, \qquad \beta_{ij} = 0 \text{ si } x_{i+1} \notin \Gamma y_j,$$

on a

$$\sum_{i,j} (\alpha_{ij} + \beta_{ij}) = \sum_i [|\Gamma y_j \cap X_0| + |\Gamma^{-1} y_j \cap X_0|],$$

d'où, d'après (1)

$$\sum_{i,j} (\alpha_{ij} + \beta_{ij}) \geqq q(m - q + 2).$$

Or

$$\sum_{i,j} (\alpha_{ij} + \beta_{ij}) = \sum \left[\sum_i (\alpha_{ij} + \beta_{i,j-1}) \right].$$

Il existe donc j_0 tel que

$$(2) \qquad \sum_i \alpha_{i,j_0} + \sum_i \beta_{i,j_0-1} \geqq m - q + 2.$$

e. De la non-existence d'un circuit élémentaire ayant plus de m arcs résulte que pour tout i on a

$$\alpha_{i,j_0} + \beta_{i,j_0-1} \leqq 1,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots,\ldots\ldots,$$
$$\alpha_{i,j_0} + \beta_{i+q-1,j_0-1} \leqq 1.$$

De c et de (S) résulte l'existence d'un indice i_0 tel que

$$\beta_{i_0, j_0-1} = 0, \quad \ldots, \quad \beta_{i_0+q-1, j_0-1} = 0.$$
$$\alpha_{i_0+1, j_0} = 0, \quad \ldots, \quad \alpha_{i_0+q, j_0} = 0,$$

Posons $Z_0 = \{ i_0 + 1, \ldots, i_0 + q - 1 \}$, on a

$$\sum_{i \in z_0} (\alpha_{ij_0} + \beta_{i, j_0-1}) = 0$$

et d'autre part, en raison de la première inégalité de (S)

$$\sum_{i \notin z_0} (\alpha_{ij_0} + \beta_{i, j_0-1}) \leq m - q + 1,$$

d'où, en définitive,

$$\sum_{i} (\alpha_{ij_0} + \beta_{i, j_0-1}) \leq m - q + 1,$$

ce qui contredit l'inégalité (2). C. Q. F. D.

2. Corollaire 1. — *Si un graphe* (X, Γ *est tel que*

$$\forall x \in X, \quad x \notin \Gamma x \quad \text{et} \quad |\Gamma x| \geq |X| - 1,$$

il possède un chemin hamiltonien.

Démonstration. — Il suffit d'adjoindre à X un sommet x_0, de prolonger Γ par $\Gamma x_0 = X$ et $\bigcap_{x \in X} \Gamma x \ni x_0$ et d'appliquer le théorème.

On en déduit immédiatement :

Corollaire 2 (Théorème de König). — *Tout graphe complet possède un chemin hamiltonien.*

Corollaire 3 [Théorème de Dirac ([2])]. — *Si un graphe symétrique* (X, Γ) *est tel que* $\forall x \in X$, $x \notin \Gamma x$ *et* $|\Gamma x| \geq 1/2\, |X|$ *il possède un cycle hamiltonien.*

En effet il est connexe d'après le corrollaire 1, et il possède la propriété ($\mathcal{P}$).

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) Pour la terminologie, *cf.* C. Berge, *Théorie des graphes et ses applications.*

([2]) G. A. Dirac, *Proc. London Math. Soc.*, 2, 1952, p. 69.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques problèmes de Cauchy singuliers.*
Note (*) de M. **Robert Carroll**, présentée par M. Henri Villat.

On démontre l'existence et l'unicité de la solution du problème de Cauchy singulier pour certaines équations généralisant l'équation d'Euler-Poisson-Darboux.

On utilise les notations et la terminologie de M. L. Schwartz ([1]), ([2]). On considère l'équation

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\omega_x^k(t)+\left[\frac{k}{t}+\alpha(t)\right]\frac{\partial}{\partial t}\omega_x^k(t)+[\mathcal{C}_x+\gamma(t)\,\delta]\star\omega_x^k(t)=0, \tag{1}$$

avec les données initiales

$$\omega_x^k(\tau)=\mathrm{T}\in\mathcal{S}'; \qquad \frac{\partial}{\partial t}\omega_x^k(\tau)=0, \tag{2}$$

où $k\geq 0$, δ est la mesure de Dirac, $t\to\omega_x^k(t)\in\mathcal{E}_t^2(\mathcal{S}'_x)$, $0\leq\tau\leq t\leq b<\infty$ (b arbitraire, fixe) $\alpha\in C'([0,b])$, $\gamma\in C^0([0,b])$. ($C^m([0,b])$ est l'espace des fonctions m-fois continûment différentiables sur ($[0,b]$.) Soit $\mathfrak{A}(y)=\mathcal{F}\mathcal{C}_x$ la transformation de Fourier de l'opérateur différentiel $\mathcal{C}_x$; alors on suppose que $\mathcal{C}_x$ satisfasse à la condition (A)

(A) $\mathfrak{A}(y)$ est réel et il existe un $a>0$ et un R_0 tel que $\mathfrak{A}(y)\geq a>0$ pour $|y|>R_0$.

De tels problèmes mixtes posés dans un cadre assez différent ont été considérés par M. Lions ([3]), ([4]). Notre méthode se sert des propriétés de la résolvante $\mathcal{F}R_x^k(t,\tau)=R^k(y,t,\tau)$ établies dans ([5]), et donc, se ramène à la théorie classique de l'équation d'Euler-Poisson-Darboux (E. P. D) due principalement à M. Weinstein [*voir* par exemple ([6])]. [Nous appelons résolvante la solution du problème (1)-(2) avec $T=\delta$. Si $\alpha=\gamma\equiv 0$ la résolvante est désignée par $R_x^k(t,\tau)$ ou bien $R^k(y,t,\tau)$.]

Dans ([5]) il était démontré que le problème (1)-(2) est bien posé dans $\mathcal{S}'$ pour $\alpha=\gamma\equiv 0$ la solution étant donnée par $\omega_x^k(t,\tau)=R_x^k(t,\tau)\star T$. On établit que $R^k(y,t,\tau)$ (qui s'exprime à l'aide des fonctions de Bessel et Neumann), aussi bien que $R_\tau^k(y,t,\tau)$ et $R_t^k(y,t,\tau)$ sont des « bonnes » fonctions (*voir* ci-dessous).

En effectuant la transformation de Fourier, spatiale, le problème (1)-(2) est complètement équivalent au suivant

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\hat{\omega}_y^k(t)+\left[\frac{k}{t}+\alpha(t)\right]\frac{\partial}{\partial t}\hat{\omega}_y^k(t)+[\mathfrak{A}(y)+\gamma(t)]\,\hat{\omega}_y^k(t)=0 \tag{3}$$

avec $\hat{\omega}_y^k(\tau)=\hat{T}$ et $(\partial/\partial t)\hat{\omega}_y^k(\tau)=0$. Nous désignons par $\hat{Z}^k(y,t,\tau)$ la résolvante du problème (3); donc $\hat{Z}^k(y,\tau,\tau)=1$, $\hat{Z}_t^k(y,\tau,\tau)=0$.

On suppose que l'application $\xi\to\hat{Z}^k(y,\xi,\tau)\in\mathcal{E}_\xi^2(\mathcal{E}_y)$; alors en écrivant (3) avec t remplacé par ξ, et en multipliant par $[1/\mathfrak{A}]R_\xi^k(y,t,\xi)$ on obtient une

fonction continue de ξ à valeurs dans $\mathcal{E}_y$ (car $\mathcal{E}_y$ est un espace de Fréchet). On intègre cette fonction de τ à t par parties, en utilisant les conditions initiales, et il s'ensuit que le problème (3) pour la résolvante $\hat{Z}^k$ dans $\mathcal{E}_y$ est équivalent à la résolution de l'équation intégrale du type Volterra dans $\mathcal{E}_y$,

$$(4)\qquad \hat{Z}^k(y, t, \tau) - G(y, t, \tau) + \int_\tau^t H(y, t, \xi)\,\hat{Z}^k(y, \xi, \tau)\,d\xi = 0$$

avec

$$G(y, t, \tau) = R^k(y, t, \tau) + \frac{\alpha(\tau)}{\mathfrak{A}} R^k_\tau(y, t, \tau),$$

$$H(y, t, \xi) = \frac{\eta(\xi)}{\xi\mathfrak{A}} R^k_\xi(y, t, \xi) + \alpha(\xi)\,R^k(y, t, \xi) \qquad \text{et} \qquad \eta(\xi) = \xi[\gamma(\xi) - \alpha'(\xi)] - k\,\alpha(\xi),$$

On emploie ici la relation

$$R^k_{\xi\xi}(y, t, \xi) - \frac{k}{\xi} R^k_\xi(y, t, \xi) + \mathfrak{A}\,R^k(y, t, \xi) = 0.$$

On remarque que le noyau H peut être écrit

$$(5)\qquad H(y, t, \xi) = \sum_i \left(\frac{\xi}{t}\right)^{\varepsilon_i} j_i(y, t, \xi)\left(\log\frac{\xi}{t}\right)^{\beta_i}$$

où $\beta_i = 0$ ou 1; $\varepsilon_i = 0$ ou $k-1$; et les fonctions j_i sont des fonctions analytiques entières de y_i pour (ξ, t) fixe, continues en l'ensemble des variables (ξ, t, y) et, multipliées par des fonctions de ξ et t comme au-dessus, elles sont bornées pour tout y réel, uniformément pour $0 \leq \xi \leq t \leq b$ par des fonctions sommables de la forme $c(\xi/t)^n + c_1$ ou $c\log(\xi/t) + c_1$ avec c, c_1 constant. On écrit

$$\mathcal{H}^1_\tau G(y, t) = \int_\tau^t H(y, t, \xi)\,G(y, \xi, \tau)\,d\xi$$

et, en désignant par $\mathcal{H}^n_\tau G(y, t)$ les transformations itérées, il résulte que la série de Neumann

$$\hat{Z}^k(y, t, \tau) = \sum_0^\infty (-)^n \mathcal{H}^n_\tau G(y, t)$$

converge uniformément et absolument sur $[0, b] \times [0, b] \times \tilde{k}$ où $\tilde{k} \subset \mathbb{C}^n$ est un compact et $0 \leq \tau \leq t \leq b$. En utilisant (4) et la série de Neumann, on peut obtenir des formules utiles pour les fonctions $\hat{Z}^k_t(y, t, \tau)$ et $\hat{Z}^k_\tau(y, t, \tau)$. En résumé on a

THÉORÈME 1. — *Soit*

$$\hat{Z}^k(y, t, \tau) = \sum_0^\infty (-)^n \mathcal{H}^n_\tau G(y, t)$$

alors $t \to \hat{Z}^k(y, t, \tau) \in \mathcal{E}^2_t((\mathcal{O}_M)_y)$ *vérifie* (3) *dans* $\mathcal{E}_y$ *ou* $(\mathcal{O}_M)_y$ *avec les valeurs initiales* $\hat{Z}^k(y, \tau, \tau) = 1$, $\hat{Z}^k_t(y, \tau, \tau) = 0$. *Les fonctions* $\hat{Z}^k$, $\hat{Z}^k_t$ *et* $\hat{Z}^k_\tau$ *sont conti-*

nues en l'ensemble des variables (τ, t, y) *pour les* y_i *réels ou complexes, analytiques en* y_i *pour* (τ, t) *fixe, et les applications* $(\tau, t) \to \hat{Z}^k$, $(\tau, t) \to \hat{Z}^k_t$, $(\tau, t) \to \hat{Z}^k_\tau : [0, b] \times [0, b] \to \mathcal{O}_M$ *sont continues*, $0 \leq \tau \leq t \leq b$.

On pose maintenant $Y(y, t, \tau) = (\gamma(\tau) + \mathfrak{A}(y))\hat{Z}^k_\tau(y, t, \tau)$ et il s'ensuit que

$$(6) \qquad Y_\tau(y, t, \tau) = -\hat{Z}^k(y, t, \tau) + \left(\frac{k}{\tau} + \alpha(\tau)\right) Y(y, t, \tau).$$

En écrivant $Z^k_x(t, \tau) = \overline{\mathfrak{F}}\, \hat{Z}^k(y, t, \tau)$ et en modifiant légèrement un procédé dû à M. L. Schwartz ([2]) on peut énoncer le

Théorème 2. — *Le problème* (1)-(2) *est bien posé dans* $\mathcal{S}'$ *pour* $0 \leq \tau \leq t \leq b$ *et la solution est donnée par* $\omega^k_x(t, \tau) = Z^k_x(t, \tau) \star T$.

Démonstration. — Il suffit de démontrer l'unicité ; on suppose que

$$t \to \omega^k_x(t, \tau) \in \mathcal{E}^2(\mathcal{S}')$$

soit une solution du problème (1)-(2). On écrit (3) avec t remplacé par ξ et multiplié par $Y(y, t, \xi)$, ce qui donne une fonction continue de ξ à valeurs dans $\mathcal{S}'$ [car l'application $(S, T) \to ST : \mathcal{O}_M \times \mathcal{S}' \to \mathcal{S}'$ est hypocontinue]. On obtient, après des intégrations partielles,

$$(7) \qquad \hat{\omega}^k_y(t, \tau) = \hat{Z}^k(y, t, \tau)\, \hat{T} + \int_\tau^t \frac{\partial}{\partial \xi} \hat{\omega}^k_y(\xi, \tau) \left\{ -Y_\xi + \left(\frac{k}{\xi} + \alpha(\xi)\right) Y - \hat{Z}^k \right\} d\xi.$$

Grâce à (6) l'intégrale s'annule et donc toute solution du problème (1)-(2) est de la forme $\hat{Z}^k_x(t, \tau) \star T$. C. Q. F. D.

Du théorème 1 il suit que la solution donnée par théorème 2 dépend continûment de τ, t et T dans $\mathcal{S}'$ pour $0 \leq \tau \leq t \leq b$; donc le problème (1)-(2) est dit uniformément bien posé d'après la définition de ([2]).

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) L. Schwartz, *Ann. Inst. Fourier*, 7-8, 1957-1958, p. 1-141 et 1-209.

([2]) L. Schwartz, *Ann. Inst. Fourier*, 2, 1950, p. 19-49.

([3]) J. L. Lions, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 208.

([4]) J. L. Lions, *Rend. Sem. Mat. Fis. di Milano*, 28, 1959.

([5]) R. Carroll, article à paraître dans *Annali di Mat.*

([6]) A. Weinstein, *Proc. Fifth Symp. Applied Math.*, 1952.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Une série de Fourier permutée d'une fonction de classe* L^2 *divergente presque partout.* Note (*) de M. **Zygmunt Zahorski**, transmise par M. Wacław Sierpiński.

L'auteur détermine une permutation des termes d'une série trigonométrique avec la somme finie des carrés de coefficients et détermine les coefficients de façon que la série permutée soit presque partout divergente.

M. A. N. Kolmogoroff a publié dans ([1]) (1926) le théorème (sans démonstration) qu'il existe une série trigonométrique de Fourier d'une fonction de classe L^2, à un certain rangement des termes presque partout divergente. M. Kolmogoroff n'indique pas ni la façon d'un tel rangement, ni les coefficients de cette série; jusqu'à présent, en tant que je sache, personne n'a publié la démonstration du théorème cité de M. Kolmogoroff. Dans cette Note je détermine ce rangement et les coefficients d'une telle série.

Je détermine certaines suites finies 1, k_2, ..., k_r des nombres naturels pour r naturels $\leq$ R, où R est fixé arbitrairement. Je construis inductivement les suites $\{k_j\}$ et les nombres $n_{\{k_j\}}$ par rapport à r de la façon suivante. Je fixe arbitrairement n_1 et j'indique $N_1 = 2n_1$. L'indice k_2 prend les valeurs 1, 2, ..., N_1. Je détermine les nombres n_{1k_2} de la façon suivante : $n_{11} = 53\, n_1 N_1$ et $n_{11}, n_{12}, \ldots, n_{1N_1}$ forment la progression arithmétique avec la différence n_1. Je pose ([2]) $N_{1k_2} = [n_{1k_2}/n_1]$.

Supposons que pour un certain r (arbitraire) sont déterminées les suites $k_2, k_3, \ldots, k_j$, $j \leq r$ (c'est-à-dire qu'il est fixé un domaine de variation des indices $k_2, \ldots, k_r$ qui comprend un nombre fini de telles suites) et les nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_j}$. Supposons en outre qu'en désignant ([3]) $N_{1k_2k_3\ldots k_j} = [n_{1k_2k_3\ldots k_j}/n_{1k_2k_3\ldots k_{j-1}}]$, l'indice k_l, $l \leq r$ dans la suite k_2, $k_3, \ldots, k_l$ ($k_2, k_3, \ldots, k_{l-1}$ fixés) prend les valeurs 1, 2, ..., $N_{1k_2k_3\ldots k_{l-1}}$. Je détermine les suites $k_2, k_3, \ldots, k_r, k_{r+1}$ pour une suite arbitraire k_2, $k_3, \ldots, k_r$ (du domaine de variation de telles suites) de façon que k_{r+1} prend les valeurs 1, 2, ..., $N_{1k_2k_3\ldots k_r}$. Je range les suites $k_1, k_2, \ldots, k_{r+1}$ en une suite finie des suites dans l'ordre lexicographique, considérant comme la première de deux suites $k_1, k_2, \ldots, k_{r+1}$ et $k'_1, k'_2, \ldots, k'_{r+1}$ ($k_1 = k'_1 = 1$) la suite $k_1, k_2, \ldots, k_{r+1}$ lorsque $k_1 = k'_1$, $k_2 = k'_2$, ..., $k_{l-1} = k'_{l-1}$, $k_l < k'_l$, $2 \leq l \leq r+1$. En désignant $m_l = \min n_{1k_2k_3\ldots k_l}$, $M_l = \max n_{1k_2k_3\ldots k_l}$ (dans l'ensemble de toutes les suites à l indices déterminées plus haut), je détermine ([3]) $m_{r+1} = n_{111\ldots 1}$ (l'indice 1 pris $r+1$ fois) $= 53\, [M_r^2/m_{r-1}]$ et les nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_{r+1}}$ forment (dans l'ordre lexicographique des suites des indices) la progression arithmétique de différence M_r. Je désigne $N_{1k_2k_3\ldots k_{r+1}} = [n_{1k_2k_3\ldots k_{r+1}}/n_{1k_2k_3\ldots k_r}]$, ... J'arrête ici le procédé récursif déterminé plus haut pour $r =$ R, en obtenant seulement un nombre fini de nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_r}$.

Je déterminerai d'une façon inductive par rapport à r le deuxième rangement des nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_r}$ pour $r \leq \mathrm{R}$, autre que suivant la grandeur. Les nombres ayant la même quantité des indices sont rangés suivant la grandeur (et leurs suites d'indices dans l'ordre lexicographique). Il nous reste à ranger les nombres $n_{1k_2k_3\ldots k_r}$ à différent nombre d'indices. Je range les suites $\{1\}$, $\{1, k_2\}$ (c'est-à-dire les nombres n_1, n_{1k_2}) de la façon suivante : pour $k_2 \leq \mathrm{N}_1/2$ la première est la suite $\{1, k_2\}$ et la suivante la « suite », $\{1\}$, pour $k_2 > \mathrm{N}_1/2$ inversement.

Supposons que nous avons déjà rangé les suites $1, k_2, k_3, \ldots, k_l$ pour $1 \leq l \leq r$. Je pose les suites $1, k'_2, k'_3, \ldots, k'_{r+1}$ entre les suites à r termes au plus de façon que la suite $1, k_2, k_3, \ldots, k_{r+1}$ soit par rapport aux suites avec $r-1$ termes au plus dans les mêmes relations d'ordre que la suite $1, k_2, k_3, \ldots, k_r$; lorsque la suite $1, k_2, \ldots, k_r$ précède la suite $1, k'_2, \ldots, k'_r$, alors la suite $1, k_2, \ldots, k_r, k_{r+1}$ précède la suite $1, k'_2, \ldots, k'_r$ et la suite $1, k_2, \ldots, k_r$ précède la suite $1, k'_2, \ldots, k'_r, k'_{r+1}$; lorsque $k_{r+1} \leq \mathrm{N}_{1k_2k_3\ldots k_r}/2$, alors la suite $1, k_2, \ldots, k_{r+1}$ précède la suite $1, k_2, \ldots, k_r$, lorsque $k_{r+1} > \mathrm{N}_{1k_2k_3\ldots k_r}/2$ — inversement. Je détermine l'ordre des fonctions du système trigonométrique $\sin m(x - x_n)$ tel qu'à l'ordre des suites $1, k_2, \ldots, k_r$ déterminé plus haut correspond l'ordre de groupes des fonctions successives; le groupe n° $1, k_2, k_3, \ldots, k_r$ (c'est-à-dire n° tel que n° de $1, k_2, \ldots, k_r$ dans l'ordre déterminé plus haut) se compose des fonctions $\sin m(x - x_n)$ avec $n_{1k_2k_3\ldots k_r} - [n_{1k_2k_3\ldots k_{r-1}}/4] \leq m \leq n_{1k_2k_3\ldots k_r}$ (rangées suivant la grandeur de m).

Je déterminerai les fonctions $\mathrm{F}_n(t)$ de la façon suivante : soit n est un numéro de la suite $1, k_2, \ldots, k_r$ dans l'ordre cité plus haut. Je partage le segment $\mathrm{I}_1 = [0, 2\pi]$ en $\mathrm{N}_1 = 2n_1$ segments égaux, en numérotant les segments sur les places paires de gauche à droite $\mathrm{I}_{11}, \mathrm{I}_{12}, \ldots, \mathrm{I}_{1n_1}$, et sur les places impaires de droite à gauche $\mathrm{I}_{1n_1+1}, \mathrm{I}_{1n_1+2}, \ldots, \mathrm{I}_{1\mathrm{N}_1}$. Lorsqu'il y a des segments $\mathrm{I}_{1k_2k_3\ldots k_l}$ de longueur $\pi/n_{1k_2k_3\ldots k_{l-1}}$ déterminés, je détermine les segments $\mathrm{I}_{1k_2k_3\ldots k_{l+1}}$ de longueur $\pi/n_{1k_2k_3\ldots k_l}$ de cette façon que je mets $\mathrm{N}_{1k_2k_3\ldots k_l}$ segments aux intérieurs disjoints et extrémités communes de l'extrémité gauche du segment $\mathrm{I}_{1k_2k_3\ldots k_l}$ sur ce segment et je numérote les segments pairs de gauche à droite par les numéros

$$k_{l+1} = 1, 2, \ldots, \left[\frac{\mathrm{N}_{1k_2k_3\ldots k_l}}{2}\right],$$

et les impairs de droite à gauche par les numéros

$$k_{l+1} = \left[\frac{\mathrm{N}_{1k_2k_3\ldots k_l}}{2}\right] + 1, \ldots, \mathrm{N}_{1k_2k_3\ldots k_l}.$$

Je détermine la fonction F_n, où n est un numéro de la suite $1, k_2, \ldots, k_r$, de la façon suivante : F_n prend seulement les valeurs 0 et 1 et égale 1 dans les segments $\mathrm{I}_{1k_2k_3\ldots k_{r+1}}$ tels que $k_{r+1} > \mathrm{N}_{1k_2k_3\ldots k_r}/2$, dans les

segments $I_{1k_2k_3\ldots k_{r-1}k'_r}$ tels que $k'_r > k_r$, dans les segments $I_{1k_2k_3\ldots k_{r-2}k'_{r-1}}$ tels que $k'_{r-1} > k_{r-1}$, etc., dans les segments $I_{1k'_2}$ tels que $k'_2 > k_2$. Enfin je détermine x_n comme l'extrémité gauche du segment $I_{1k_2k_3\ldots k_r}$. Je détermine $b_m = \int_0^{2\pi} F_n(t) \sin m(t - x_n)\, dt$ pour m entiers de l'intervalle $[n_{1k_2k_3\ldots k_r} - [n_{1k_2k_3\ldots k_{r-1}}/4],\ n_{1k_2k_3\ldots k_r}]$ et $a_m = b_m \Big/ \sqrt{\sum_m b_m^2}$, où l'addition s'étend sur tous les nombres m de l'intervalle susdit, toutes les suites $1, k_2, \ldots, k_r$ et tous les nombres r, $1 \leq r \leq R$. Le polynome trigonométrique $P_R(x) = \sum_m a_m \sin m(x - x_n)$, dont les termes sont rangés de la façon décrite plus haut pour les fonctions $\sin m(x - x_n)$, de degré ([4]), $M = M_R$, a les propriétés suivantes :

$$\sum_m a_m^2 = 1, \tag{1}$$

$$\max_{n(x)} \int_0^{2\pi} S_{n(t)}(t)\, dt > 0{,}01\sqrt{R}, \tag{2}$$

$$0{,}01 \frac{\log\log M}{\log\log\log M} < R < 100 \log\log M, \tag{3}$$

où $S_k(x)$ désigne la somme de premiers k de termes de $P_R(x)$. Ces mêmes propriétés (1), (2) possèdent le polynome $P_R(Nx)$, où N est un nombre naturel arbitraire [et $P_R(x)$ n'a pas de terme constant].

Vu ce qui précède et vu que n_1 est arbitraire, on peut former une suite infinie de tels polynomes trigonométriques n'ayant pas de termes semblables, de cette façon que $R \to \infty$. Dans ce cas il est facile de construire une série de Fourier (permutée) de fonction de classe L^2 presque partout divergente (de façon analogue comme dans le théorème de Calderon) [*voir* Zygmund ([5]), 2, p. 165-166].

(*) Séance du 13 juin 1960.

([1]) A. Kolmogoroff et D. Menchoff, *Math. Z.*, 26, 1927, p. 432-441.

([2]) $[x]$ désigne le plus grand nombre entier $\leq x$.

([3]) N_1 et n_{11} sont déterminés d'une façon un peu différente.

([4]) Terme du degré M au rangement déterminé plus haut est le dernier dans $P_R(x)$ d'une façon analogue comme au rangement normal.

([5]) A. Zygmund, *Trigonometric series*, 2e éd., I-II, Cambridge University Press, 1959, p. XII + 383, VII + 354.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Résolution numérique des équations intégrodifférentielles linéaires du second ordre à coefficients constants.* Note (*) de M. **Hubert Oules**, transmise par M. Léopold Escande.

La méthode précédemment proposée [1] pour la résolution numérique des équations intégrales et des équations intégrodifférentielles linéaires du premier ordre, se généralise aisément aux équations intégrodifférentielles d'un ordre quelconque. Nous montrons dans cette Note qu'elle peut en particulier permettre de résoudre les équations du second ordre à coefficients constants.

Nous considérons l'équation intégrodifférentielle

$$\int_{t_0}^{t} \varphi(t, \tau)\, y(\tau)\, d\tau + y(t) + a y'(t) + b y''(t) = f(t) \tag{1}$$

à laquelle sont associées les conditions initiales $y(t_0) = y_0$ et $y'(t_0) = y'_0$ les coefficients a et b sont des constantes et les fonctions $\varphi(t, \tau)$ et $f(t)$ sont supposées connues.

Le pas h étant fixé, nous calculons les valeurs de $y_1 = y(t_0 + h)$, $y'_1 = y'(t_0 + h)$, $y''_1 = y''(t_0 + h)$ au moyen de formules de départ, puis les valeurs successives de y, y' et y'' au moyen de formules de prédiction et de correction de types divers.

1. *Formules de départ.* — Nous cherchons des valeurs approchées de y_1, y'_1 et y''_1 au moyen de formules du même type que celles que nous avons précédemment établies pour les équations intégrales. En procédant d'une manière analogue, on obtient facilement les formules de départ :

$$\tag{2} \left\{ \begin{aligned} & y_1 = y_0 + h y'_0 + \frac{h^2}{2b}\left(\frac{5}{12} h_0 + \frac{3}{4} h_2 + \frac{1}{6} h_3\right) + \mathrm{A} h^5, \\ & y'_1 = y'_0 + \frac{h}{b}\left(\frac{1}{4} h_0 + \frac{3}{4} h_2\right) + \mathrm{B} h^4, \qquad y''_1 = \frac{1}{b} h_3 + \mathrm{C} h^3, \end{aligned} \right.$$

avec

$$h_0 = f_0 - y_0 - a y'_0,$$

$$h_1 = f(t_0 + h) - y_0 - a y'_0 - \frac{a}{b} h h_0 - h y'_0 - h \varphi(t_0 + h, t_0) y_0,$$

$$h_2 = f\left(t_0 + \frac{2}{3} h\right) - y_0 - a y'_0 - \frac{a}{b} h \left(\frac{4}{9} h_0 + \frac{2}{9} h_1\right) - \frac{2}{3} h y'_0 - \frac{2}{9} \frac{h^2}{b} h_0$$
$$- \frac{2}{3} h \varphi\left(t_0 + \frac{2}{3} h, t_0 + \frac{h}{3}\right)\left(y_0 + \frac{h}{3} y'_0\right),$$

$$h_3 = f(t_0 + h) - y_0 - a y'_0 - \frac{a}{b} h \left(\frac{1}{2} h_0 + \frac{1}{2} h_1\right) - h y'_0 - \frac{1}{2} \frac{h^2}{b} h_0$$
$$- h \varphi\left(t_0 + h, t_0 + \frac{h}{2}\right)\left(y_0 + \frac{h}{2} y'_0\right).$$

2. *Formules de prédiction et de correction.* — Les formules (2) fournissent

des valeurs définitives pour y_1, y'_1 et y''_1, et aussi des valeurs approchées pour y_2, y'_2, y_3 et y'_3.

Nous désignons dans ce qui suit par φ_{ij} la valeur du produit

$$\varphi(t_0+ih, t_0+jh)\,y(t_0+jh).$$

Les valeurs approchées de y_2 et y'_2 permettent de déterminer y''_2 en calculant l'intégrale intervenant dans (1) au moyen de la formule de Simpson :

$$y''_2 = \frac{1}{b}\left[f_2 - y_2 - a y'_2 - \frac{h}{3}(\varphi_{20} + 4\,\varphi_{21} + \varphi_{22})\right].$$

On en déduit des nouvelles valeurs de y'_2 et y_2:

$$y'_2 = y'_0 + \frac{h}{3}(y''_0 + 4\,y''_1 + y''_2), \qquad y_2 = y_0 + \frac{h}{3}(y'_0 + 4\,y'_1 + y'_2)$$

à partir desquelles on peut améliorer y''_2, et ainsi de suite.

Le même processus est ensuite employé pour y_3, les formules de correction étant alors

$$y''_3 = \frac{1}{b}\left[f_3 - y_3 - a y'_3 - \frac{3\,h}{8}(\varphi_{30} + 3\,\varphi_{31} + 3\,\varphi_{32} + \varphi_{33})\right],$$

$$y'_3 = y'_1 + \frac{h}{3}(y''_1 + 4\,y''_2 + y''_3), \qquad y_3 = y_1 + \frac{h}{3}(y'_1 + 4\,y'_2 + y'_3).$$

On en déduit les valeurs approchées de y'_4 et y_4 :

$$y'_4 = y'_0 + \frac{4\,h}{3}(2\,y''_3 - y''_2 + 2\,y''_1), \qquad y_4 = y_2 + \frac{h}{3}(y'_2 + 4\,y'_3 + y'_4)$$

qu'on peut corriger à l'aide des formules suivantes :

$$y''_4 = \frac{1}{b}\left[f_4 - y_4 - a y'_4 - \frac{h}{3}(\varphi_{40} + 4\,\varphi_{41} + 2\,\varphi_{42} + 4\,\varphi_{43} + \varphi_{44})\right],$$

$$y'_4 = y'_2 + \frac{h}{3}(y''_2 + 4\,y''_3 + y''_4)$$

et l'on détermine ainsi une nouvelle valeur pour y_4.

Arrivés à y_{2n}, y'_{2n} et y''_{2n} $(n \geq 2)$, si l'on pose

$$f_{2n-2}(t) = f(t) - \int_{t_0}^{t_{2n-2}} \varphi(t, \tau)\,y(\tau)\,d\tau,$$

l'intégrale étant calculée par la formule de Simpson, la détermination des points suivants s'effectue d'une manière analogue; les formules sont alors :

$$y'_{2n+1} = y'_{2n-3} + \frac{4\,h}{3}(2\,y''_{2n-2} - y''_{2n-1} + 2\,y''_{2n}),$$

$$y_{2n+1} = y_{2n-1} + \frac{h}{3}(y'_{2n-1} + 4\,y'_{2n} + y'_{2n+1}),$$

$$y''_{2n+1} = \frac{1}{b}\left[f_{2n-2}(t_{2n+1}) - y_{2n+1} - a y'_{2n+1} - \frac{3\,h}{8}(\varphi_{2n+1,\,2n-2} + 3\,\varphi_{2n+1,\,2n-1} + 3\,\varphi_{2n+1,\,2n} + \varphi_{2n+1,\,2n+1})\right],$$

$$y'_{2n+1} = y'_{2n-1} + \frac{h}{3}(y''_{2n-1} + 4y''_{2n} + y''_{2n+1}),$$

$$y'_{2n+2} = y'_{2n-2} + \frac{4h}{3}(2y''_{2n-1} - y''_{2n} + 2y''_{2n+1}),$$

$$y_{2n+2} = y_{2n} + \frac{h}{3}(y'_{2n} + 4y'_{2n+1} + y'_{2n+2}),$$

$$y''_{2n+2} = \frac{1}{b}\Big[f_{2n-2}(t_{2n+2}) - y_{2n+2} - ay'_{2n+2} - \frac{h}{3}(\varphi_{2n+2,\,2n-2} + 4\varphi_{2n+2,\,2n-1} + 2\varphi_{2n+2,\,2n} + 4\varphi_{2n+2,\,2n+1} + \varphi_{2n+2,\,2n+2})\Big],$$

$$y'_{2n+2} = y'_{2n} + \frac{h}{3}(y''_{2n} + 4y''_{2n+1} + y''_{2n+2}).$$

3. *Application numérique :*

$$y + 2y' + y'' - 4\int_0^t e^{t-2\tau} y(\tau)\, d\tau = 4$$

dont la solution est $y = e^t$.

On trouvera dans le tableau suivant les résultats obtenus par le procédé que nous venons de décrire, les formules de correction ayant été appliquées quatre fois.

Le pas h vaut 0,1 ; cependant, pour alléger le tableau, nous ne donnons que les points d'ordre pair.

t.	Valeur exacte y_{ex}.	Valeur obtenue y_{ob}.	$\Delta y = y_{ob} - y_{ex}$.
0	1	–	–
0,2	1,221 403	1,221 365	-38.10^{-6}
0,4	1,491 825	1,491 737	-88 »
0,6	1,822 119	1,822 005	-114 »
0,8	2,225 541	2,225 415	-126 »
1,0	2,718 282	2,718 153	-129 »

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) H. OULES, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 964, 1433 et 3937.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'écoulement hydrodynamique à l'aval d'un cylindre.* Note (*) de MM. **Charles Chartier**, **André Bigaud** et **Henri Bureste**, transmise par M. Henri Villat.

Nous avons déjà montré ([1]) les changements importants qui interviennent dans la cinématique de l'écoulement à l'aval d'une sphère pour le nombre de Reynolds critique correspondant à la valeur minimale de résistance.

L'étude chronophotographique particulaire de l'écoulement autour d'un cylindre présente plus de difficulté pour atteindre le nombre de Reynolds critique correspondant. Il a fallu obtenir des photographies de trajectoires de particules diffusantes, dans l'écoulement uniforme d'un tunnel hydro-

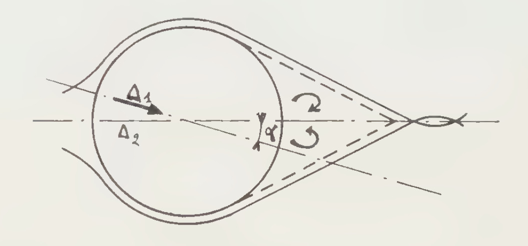


Fig. 1.

dynamique de 1 m² de section, pour des vitesses supérieures au mètre par seconde autour d'un cylindre de 30 cm de diamètre et de 1 m de longueur placé entre deux plans parallèles.

Pour des écoulements au-dessous du nombre de Reynolds critique, on retrouve le régime des tourbillons alternés dans les plans normaux à l'axe du cylindre.

Pour le nombre de Reynolds critique de l'écoulement $R \sim 201\,000$ correspondant à la chute brusque de la résistance du cylindre, le volume tourbillonnaire à l'aval du cylindre (*fig.* 1) comprend deux régions distinctes : un remous et un sillage ([1]) comme dans le cas de la sphère. Le remous, situé immédiatement à l'aval du cylindre, bien qu'animé de violents tourbillons, est moyennement immobile par rapport à l'obstacle. La surface de séparation qui limite le remous est stable et joue le rôle d'un profil virtuel de moindre résistance ([2]) limité par deux plans tangents au cylindre qui se coupent sous un angle de 50° environ. Le sillage de l'ensemble du cylindre et du dièdre est pratiquement inexistant. Le plan bisecteur Δ_1 du dièdre oscille continuellement de part et d'autre du plan médian Δ_2 du cylindre parallèle au courant général. L'arête du dièdre est soumise à une très forte aspiration.

Quand on dépasse l'écoulement critique ($V > 70$ cm/s), le remous s'allonge en même temps que le sommet s'applatit. Le profil virtuel prend la forme

d'un cylindre de section grossièrement parabolique, circonscrit à l'obstacle et admet pour plan de symétrie le plan Δ_1 passant par l'axe de l'obstacle. De plus, le sillage de l'ensemble de l'obstacle et du profil virtuel croît, déterminant ainsi l'augmentation de la résistance du cylindre en fonction du nombre de Reynolds. Le plan de symétrie Δ_1 du volume tourbillonnaire oscille constamment de part et d'autre du plan médian Δ_2.

L'expérience confirme que pour tous les corps à forme arrondie, le volume tourbillonnaire à l'aval de l'écoulement correspondant au nombre de Reynolds critique, est constitué par des remous en forme de profils virtuels de moindre résistance. Les corps carénés de faible résistance aux grands nombres de Reynolds se rapprochent de tels profils.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) A. Foch et Ch. Chartier, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1178.

(2) M. Luntz, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 439.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

MAGNÉTO-HYDRODYNAMIQUE — *Analogies et différences dans les tourbillons et champ magnétique.* Note (*) de M. **John Carstoiu**, transmise par M. Henri Villat.

1. L'analogie entre les équations régissant le tourbillon dans la mécanique des fluides et celles satisfaites par le champ magnétique dans la magnétodynamique des fluides a été remarquée par plusieurs chercheurs; [*cf.* C. Truesdell ([1]), W. M. Elsasser ([2]) T. G. Cowling ([3]).] On peut donc étendre *mutatis mutandis* les résultats classiques de la théorie des tourbillons au champ magnétique. Nous étudions ici plus en détail l'équation régissant le champ magnétique dans un fluide (parfait ou visqueux) *parfaitement conducteur* quand on néglige le courant de déplacement de Maxwell, en soulignant quelques nouvelles analogies et différences avec le cas des tourbillons.

2. Considérons donc l'équation

$$(1)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{H_i}{\rho}\right)=\frac{H_j}{\rho}\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\qquad (i, j=1, 2, 3),$$

où H_i, v_i et ρ désignent respectivement le champ magnétique, la vitesse d'une particule et la densité du fluide au point x_i et d/dt est l'*opérateur mobile*. L'équation (1) est l'analogue des équations de Helmholtz pour le tourbillon ω_i dans la mécanique ordinaire des fluides (*parfaits*), à savoir ([4])

$$(2)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\omega_i}{\rho}\right)=\frac{\omega_j}{\rho}\frac{\partial v_i}{\partial x_j}.$$

Or nous avons montré que l'équation (2) peut s'écrire ([5])

$$(3)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{\omega_i}{\rho}\right)=\frac{1}{2\rho}\frac{\partial F}{\partial \omega_i},$$

avec

$$(4)\qquad F=e_{ij}\omega_i\omega_j,$$

$$(5)\qquad e_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}+\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right),$$

où e_{ij} est la vitesse de déformation. D'une manière analogue, on peut écrire l'équation (1) sous la forme suivante :

$$(6)\qquad \frac{d}{dt}\left(\frac{H_i}{\rho}\right)=\frac{H_j}{\rho}\omega_{ij}+\frac{1}{2\rho}\frac{\partial G}{\partial H_i},$$

avec

$$(7)\qquad G=e_{ij}H_iH_j,$$

$$(8)\qquad \omega_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}-\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right),$$

ou, vectoriellement

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\vec{H}}{\rho}\right) = \vec{\omega} \wedge \frac{\vec{H}}{\rho} + \frac{1}{2\rho}\,\mathrm{Grad}_{H}\,\vec{H}, \tag{9}$$

le gradient étant calculé par rapport à H_i (x_i fixes). L'équation (9) montre que la dérivée totale par rapport au temps du champ magnétique résulte : (*a*) *d'une rotation du champ avec la particule*; (*b*) *du déplacement du champ, correspondant à la déformation de l'élément fluide, dans la direction de la normale à la quadrique du système* $e_{ij}\,X_i X_j = \mathrm{Cte}$, *sur laquelle se trouve son extrémité.*

Notre description cinématique formule, d'une part, sous une forme différentielle, le théorème intégral de M. Elsasser [6] sur la rotation du champ magnétique; d'autre part, l'interprétation des termes résultant de la vitesse de déformation diffère de celle donnée par M. Elsasser. La formule (9) est à comparer avec la formule de Stokes [7]

3. Le cas limite d'un mouvement rigide d'ensemble de la masse fluide présente quelque intérêt. La formule (9) donne, dans ce cas, $\left[e_{ij} = 0,\ \vec{\omega} = \vec{\Omega}(t)\right]$

$$\frac{d\vec{H}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{H}, \tag{10}$$

où $\vec{\Omega}(t)$ représente la rotation instantanée de la masse fluide. L'équation (10) a comme conséquence

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\Omega} \wedge \vec{J}, \tag{11}$$

où $\vec{J}$ est la densité de courant. On a

$$H = \mathrm{Cte}, \tag{12}$$

$$J = \mathrm{Cte}. \tag{13}$$

D'autre part, il vient

$$\vec{H}.\vec{J} = \mathrm{Cte}. \tag{14}$$

Les équations (12)-(14) montrent que l'angle entre $\vec{H}$ et $\vec{J}$ reste constant. En particulier, si à un instant donné cet angle est nul, il restera constamment nul. On aboutit ainsi à un *théorème de conservation d'un champ magnétique à force libre.*

Ce théorème peut aussi être démontré en remarquant que les équations (10) et (11) entraînent

$$\frac{d}{dt}(\vec{J} \wedge \vec{H}) = \vec{\Omega} \wedge (\vec{J} \wedge \vec{H}). \tag{15}$$

Il est facile de voir que l'existence d'un champ magnétique à force libre implique nécessairement $\vec{\Omega} = \mathrm{Cte}$.

4. Considérons le vecteur $\vec{w} = \dot{\mathrm{H}} \wedge \vec{dr}$, qui est l'analogue du vecteur $\dot{\omega} \wedge \vec{dr}$ introduit auparavant dans notre Thèse. Calculons ce vecteur en suivant une particule fluide dans son mouvement. On a

(16) $$dx_i = \frac{\partial x_i}{\partial x_j^0} dx_j^0$$

où l'indice zéro indique des valeurs initiales.

D'autre part, l'équation (1) implique

(17) $$\frac{\mathrm{H}_k}{\rho} = \frac{\mathrm{H}_m^0}{\rho^0} \frac{\partial x_k}{\partial x_m^0}$$

qui est l'analogue des équations de Cauchy. Une combinaison simple des équations (16) et (17) donne

(18) $$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{w_1}{\rho} = \dfrac{w_1^0}{\rho^0} \dfrac{\mathrm{D}(x_2, x_3)}{\mathrm{D}(x_2^0, x_3^0)} + \dfrac{w_2^0}{\rho^0} \dfrac{\mathrm{D}(x_2, x_3)}{\mathrm{D}(x_3^0, x_1^0)} + \dfrac{w_3^0}{\rho^0} \dfrac{\mathrm{D}(x_2, x_3)}{\mathrm{D}(x_1^0, x_2^0)}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{array} \right.$$

d'où l'on tire

(19) $$w_i^0 = w_j^0 \frac{\partial x_j}{\partial x_i^0}.$$

Les équations (18) montrent que : (*a*) *une ligne de force se conserve en tant que ligne fluide*; (*b*) *une surface fluide normale à $t = t^0$ au vecteur $\vec{w}^0$ restera constamment normale au vecteur $\vec{w}$ aux mêmes points matériels.* On a de plus la formule

(20) $$\frac{\rho}{\rho_0} \frac{d\sigma}{d\sigma^0} = \frac{w}{w^0},$$

$d\sigma$ et $d\sigma^0$ désignant des éléments d'aire correspondants. On trouvera le détail de calculs analogues dans notre Mémoire cité et dans l'intéressant Ouvrage de M. Truesdell sur *The Kinematics of Vorticity* (8).

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 823.

(2) *Voir* notamment : *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 135.

(3) *Magnétohydro-Dynamics, Interscience Tracts on Physics and Astronomy*, n° 4, Interscience publishers, New York and London, 1957.

(4) *Voir* par exemple, H. Villat, *Leçons sur la théorie des tourbillons*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1930, p. 4.

(5) *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1948 (non publiée); *voir* aussi notre Mémoire : *J. Rational Mech. Anal.*, 3, 1954, p. 691.

(6) *Phys. Rev.*, 70, 1946, *voir* p. 205 et *ibid.*, 72, 1947, p. 828.

(7) *Voir* par exemple, J. Pérès, *Cours de mécanique des fluides*, Gauthier-Villars, Paris 1936, p. 23.

(8) *Indiana University Publications*, Science series, n° 19, Indiana University Press, Bloomington, Indiana, 1954, *voir* p. 159.

ASTRONOMIE. — *Étude de l'absorption interstellaire dans la* Selected Area 19. Note (*) de Mme **Marcelle Duflot**, présentée par M. André Danjon.

La *Selected Area* 19 a été séparée en quatre régions d'absorption différente. Quelques étoiles lointaines permettent une évaluation grossière de l'absorption dans le bras de *Persée*.

Dans le but d'exploiter certains résultats de mesures de vitesses radiales obtenus aux prismes objectifs de l'Observatoire de Haute-Provence, nous avons cherché à connaître l'absorption interstellaire dans la *Selected Area* 19 ($\alpha_{1950}=23$ h 25 m, 9, $\delta_{1950}=+59°47'$). De nombreux auteurs, dont nous citerons B. J. Bok, W. Becker, T. Elvius, E. K. Kharadze, P. J. Van Rhijn, ont déjà étudié cette aire, mais sur des zones moins étendues que la nôtre, qui mesure 12 degrés carrés. Or l'aspect d'une carte de la région montre de façon évidente qu'il est impossible d'admettre la même absorption pour toute l'aire qui semble traversée par un « couloir » très absorbé. Nous avons donc reconsidéré le problème en séparant l'aire en différentes régions. Le travail a été conduit de la façon suivante :

1° De très bons spectres bien élargis obtenus avec le petit prisme objectif de 15 cm de diamètre nous ont permis de déterminer les types spectraux et les classes de luminosité des étoiles jusqu'à la magnitude photographique 10,0 environ.

2° Pour ces mêmes étoiles R. Bouigue ([1]) a déterminé photoélectriquement les magnitudes B et V dans le système de H. L. Johnson et W. W. Morgan ([2]).

3° Nous avons alors essayé de déterminer les distances de nos étoiles par la formule habituelle $\log r = 0{,}2(m_v - M_v + 5 - 3E)$, où m_v et M_v sont les magnitudes visuelles apparente et absolue et E l'excès de couleur. Nous avons arrondi à 3 le facteur qui multiplie E pour tenir compte de l'absorption interstellaire, pensant qu'une plus grande précision serait illusoire. Nous avons utilisé les magnitudes absolues et les indices de couleur normaux indiqués par H. L. Johnson et B. Iriarte ([3]) pour les étoiles des premiers types spectraux et ceux indiqués par P. P. Parenago ([4]) pour les derniers types.

Quatre régions d'obscurcissement différent ont pu ainsi être séparées dont nous donnons d'une part la répartition sur une carte (*fig.* 1) et, d'autre part, l'excès de couleur en fonction de la distance (*fig.* 2). Au début de notre travail les contours I et II n'avaient pas été tracés et seule la région IV avait pu être isolée en tenant compte de l'aspect d'une photographie. Cependant les forts excès de couleur trouvés pour quelques étoiles nous ont montré qu'il fallait subdiviser la région la plus absorbée. Les contours I et II englobent les étoiles dont les résultats numériques sont homogènes. Nous constatons que les résultats obtenus ne nous renseignent que pour des distances inférieures à 650 parsecs. Huit de nos étoiles seulement sont lointaines et la détermination de leur distance est difficile. Nous avons essayé de compléter nos résultats à l'aide des

déterminations de W. A. Hiltner ([5]). Mais les étoiles ne sont groupées ni en direction ni en profondeur et la matière interstellaire est certainement trop hétérogène. Cependant, d'après les renseignements fournis par la Radio-astronomie ([6]) dans la direction de la *Selected Area* 19, les étoiles jusqu'à environ 1 kparsec sont dans le bras spiral d'*Orion* tandis que le bras spiral de *Persée* commence vers 2 kparsecs. Nos déterminations de distance ne nous donnent effectivement pas d'étoiles entre 1250 et 1900 parsecs, ce qui

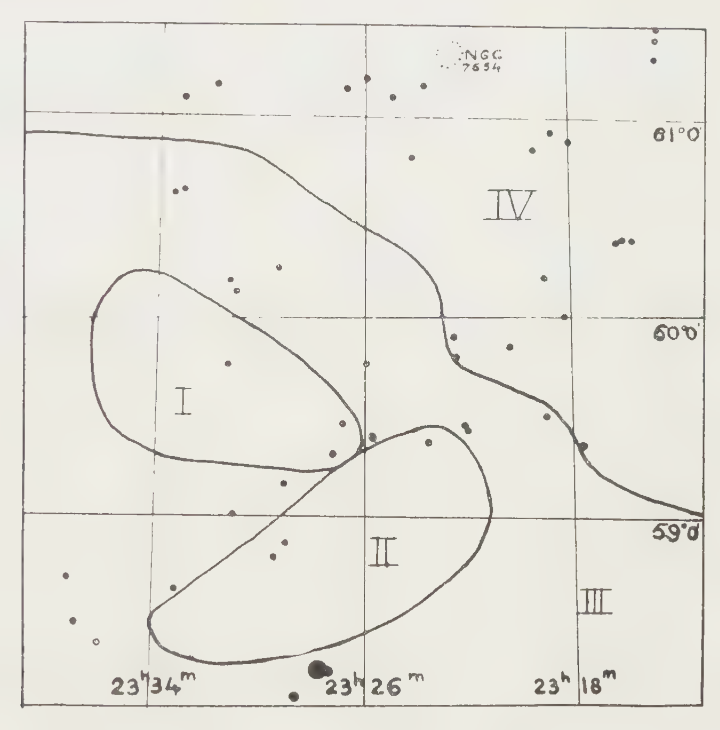


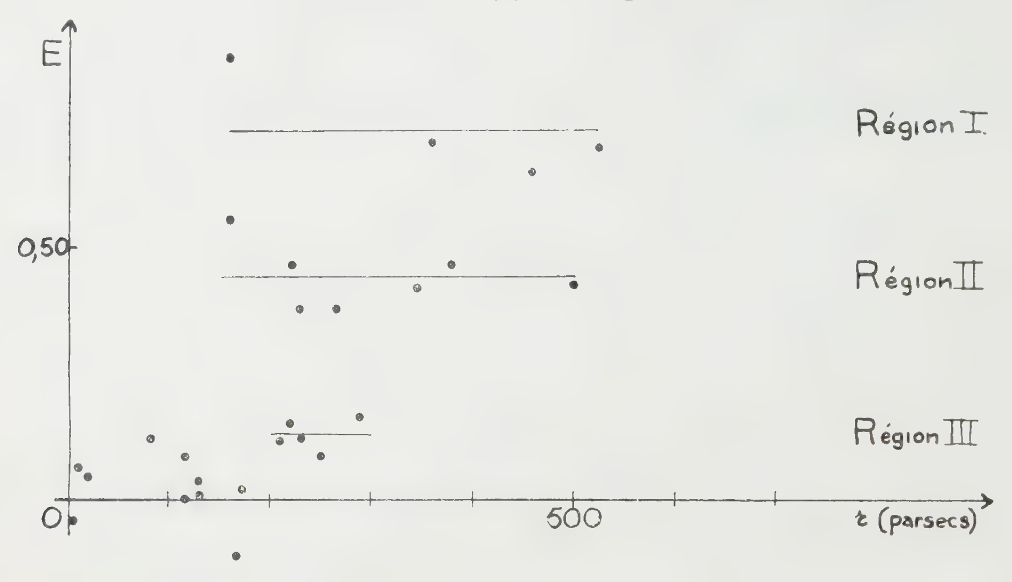
Fig. 1.

semble en bon accord. Nous nous contenterons de déterminer l'excès de couleur moyen pour l'ensemble des étoiles du deuxième bras. On trouve $\overline{E} = 0,84$ m, soit une absorption visuelle totale de 2,5 m. Nous résumons nos résultats dans le tableau suivant.

Absorption visuelle en magnitude.

	r (parsecs).	Régions I.	II.	III.	IV.
Bras spiral du Soleil (*Orion*).	0 à 150	0	0	0	0
	150 200	2,2	1,3	0	0
	200 300	2,2	1,3	0,4	0
	300 400	2,2	1,3	?	de 0 à 0,7
	400 500	2,2	1,3	?	0,7
	500 1000	?	?	?	0,7
Bras spiral de *Persée*.........	à partir de 2000	?	2,5		

Les étoiles que nous avons situées dans le bras de *Persée* ont une vitesse radiale moyenne, corrigée du mouvement du Soleil vers son apex, de —57 km/s. Dans la même direction G. Courtès (7) a comparé les vitesses radiales des



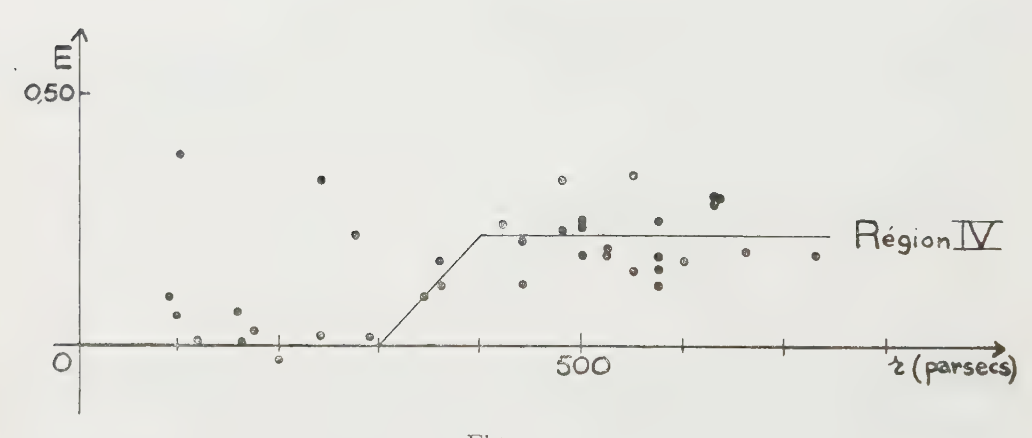


Fig. 2.

régions H I et H II (NGC 7635) interprétées comme rotation différentielle de la Galaxie. Il est intéressant de constater la concordance de l'ensemble des résultats.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) R. Bouigue, *Publ. Obs. Haute-Provence*, 4, n° 52, 1959.

(2) H. L. Johnson et W. W. Morgan, *Ap. J.*, 117, 1953, p. 313.

(3) H. L. Johnson et B. Iriarte, *Lowell Observatory*, Bulletin n° 91, IV, n° 3, 1958.

(4) P. P. Parenago, *Astr. Zh. S. S. S. R.*, 35, n° 2, 1958, p. 169.

(5) W. A. Hiltner, *Ap. J.*, Suppl. II, n° 24, 1956, p. 389.

(6) C. A. Muller et G. Westerhout, *B. A. N.*, 13, n° 475, 1957, p. 151.

(7) G. Courtès, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2953; *Publ. Obs. Haute-Provence*, 4, n° 44, 1959.

ASTROPHYSIQUE. — *Observations photoélectriques en trois couleurs (U. B. V.) de galaxies des classes* D *et* E. Note (*) de M. **Joseph-Henri Bigay**, présentée par M. André Danjon.

On a mesuré les magnitudes V et les indices de couleur B-V et U-B de galaxies des classes D et E, avec une série de diaphragmes de diamètres croissants. La relation entre les indices U-B et B-V fait apparaître l'existence d'une séquence principale des galaxies parallèle à la séquence principale des étoiles.

1. Au cours du printemps de 1960, nous avons déterminé les magnitudes photovisuelles V et les indices de couleur B-V et U-B d'une vingtaine de galaxies appartenant aux classes D et E, dans la nouvelle classification de Morgan ([1]). Les mesures ont été faites avec le télescope Cassegrain de 81 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Le photomètre photoélectrique équipé avec un photomultiplicateur cæsium-antimoine à 19 étages, de A. Lallemand, a déjà été décrit ([2]), ainsi que les filtres utilisés pour les mesures U. B. V. ([3]). Le raccordement au système photométrique de Johnson et Morgan ([4]) a été effectué en utilisant les étoiles standard 9, 11, 27, 34, 39 et 40 de l'amas M 39. Les coefficients d'absorption atmosphérique ont été obtenus, chaque nuit, pour les trois couleurs, par la méthode de Bouguer et les magnitudes sont ramenées hors de l'atmosphère.

L'observation avec un diaphragme déterminé consiste à enregistrer pendant 1 m environ successivement à travers chacun des trois filtres, le signal relatif à la nébuleuse, puis celui relatif à un premier fond de ciel et enfin celui d'un deuxième fond de ciel, grossièrement symétrique du premier par rapport à la nébuleuse. Ces mesures sont ensuite répétées avec chacun des diaphragmes choisis, en général 4 ou 5, parfois 6, de diamètres croissants. Ainsi, l'étude complète d'une seule galaxie exige près de 1 h d'observation; elle est recommencée de façon identique au cours d'une autre nuit, afin de disposer pour chaque objet d'au moins deux mesures indépendantes, avec les mêmes diaphragmes. L'erreur moyenne probable d'une observation est $\pm$ 0,04 magn. sur V, $\pm$ 0,03 sur B-V et $\pm$ 0,07 sur U-B. La forte correction due à la luminance du ciel nocturne, surtout pour les mesures ultraviolettes, ne permet pas d'atteindre une plus grande précision.

2. On a porté sur la figure 1 les magnitudes V de chaque galaxie en fonction des diamètres des différents diaphragmes utilisés. Les points relatifs à une même galaxie peuvent être reliés entre eux par une courbe en général très régulière qui décroît jusqu'à un minimum correspondant à la magnitude *totale*. Dans quelques cas : N. G. C. 3640, 4636, 4831, 5273 et 5846, la courbe n'a pas encore atteint tout à fait son minimum : le plus

grand diaphragme employé est encore trop petit et une petite extrapolation est nécessaire pour atteindre la magnitude totale. Les diamètres apparents donnés dans les catalogues sont, en général, très inférieurs aux diamètres angulaires de nos plus grands diaphragmes, ce qui indique que les galaxies elliptiques sont beaucoup plus étendues qu'on le croyait primi-

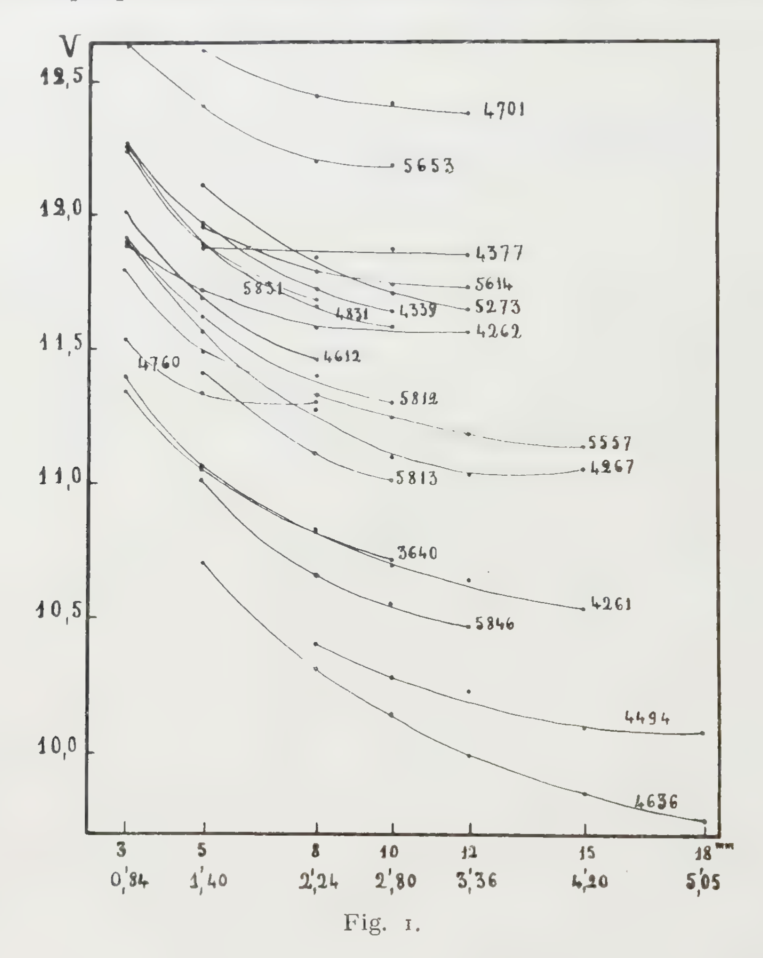


Fig. 1.

tivement. Il est même probable que dans les amas richement peuplés, tels que ceux de *Coma Berenices* ou de *Corona Borealis* par exemple, les régions périphériques extrêmement ténues, mais très étendues, ne laissent pratiquement plus d'intervalle libre entre elles, ce qui rend difficile la détermination des magnitudes totales.

3. La figure 2 représente la relation entre les indices de couleur U-B et B-V. La position de la séquence principale des étoiles est représentée par la droite en tirets. Les points figurant les galaxies se groupent assez bien le long de la droite en trait plein, qu'on peut appeler séquence principale des galaxies et dont l'équation déterminée par la méthode de Hertzsprung est

$$\text{U-B} = -2{,}02(\text{B-V}) + 1{,}38 \qquad \text{e.m.} = \pm 0{,}14.$$

Ces deux droites sont très sensiblement parallèles et il existe entre elles un décalage de 0,11 magn. environ qui est dû probablement pour une très large part au mélange des types spectraux et des classes de luminosité dans la population stellaire des galaxies. Les elliptiques (E) occupent principalement la partie inférieure droite de la séquence, tandis que les galaxies de la classe (D) se groupent en haut et à gauche. Ces résultats

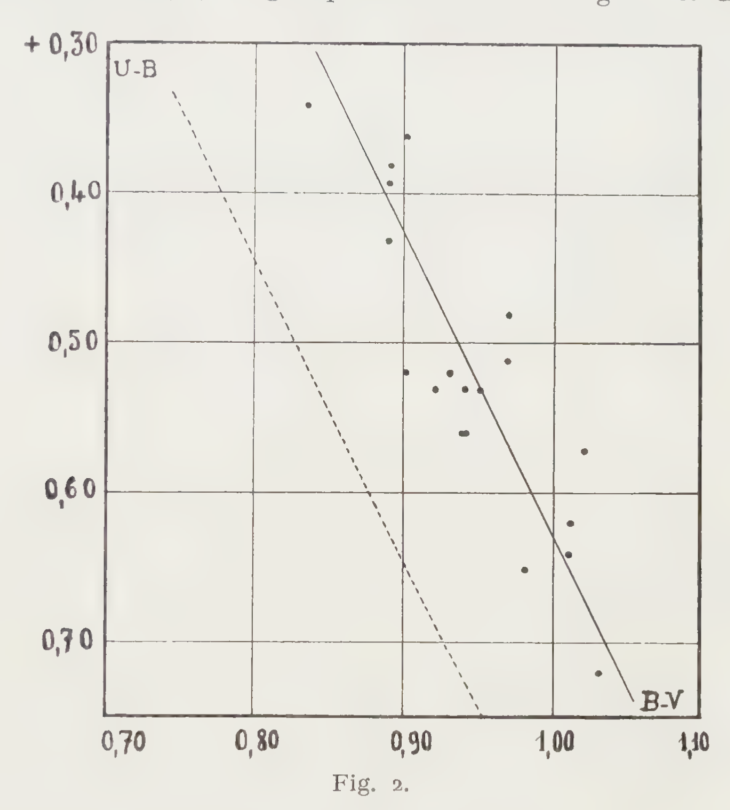


Fig. 2.

sont en excellent accord avec ceux obtenus par G. de Vaucouleurs dans un travail analogue qu'il vient de publier ([5]) et qui concerne les galaxies de toutes classes.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) *Publications Astronomical Society Pacific*, 70, 1958, p. 364 et 71, 1959, p. 394.

([2]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2162.

([3]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 816.

([4]) *Astrophys. J.*, 117, 1953, p. 313.

([5]) *Lowell Observatory Bulletin*, 97, n° 9, p. 105.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la résolution de l'équation de Fokker-Planck d'un plasma.* Note (*) de M. **Mircea Drăganu**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne une méthode de résolution pour l'équation de Fokker-Planck d'un plasma en coordonnées polaires, sans symétrie azimutale, en développant la solution en série d'harmoniques sphériques.

Dans une Note précédente [1] nous avons calculé l'expression en coordonnées polaires, sans symétrie azimutale, de l'équation de Fokker-Planck d'un plasma complètement ionisée, en partant de l'équation générale établie par Rosenbluth, Mac Donald et Judd [2]. On remarque bien, que dans ces équations, à côté de la fonction de distribution f_a, surviennent aussi les fonctions h_a et g données par les relations [*voir* [2], form. (19)] :

$$h_a(\vec{v}) = \sum_b \frac{m_a + m_b}{m_a} \int \frac{f_b(\vec{v}')}{|\vec{v} - \vec{v}'|} d\vec{v}', \tag{1}$$

$$g(\vec{v}) = \sum_b \int f_b(\vec{v}') |\vec{v} - \vec{v}'| d\vec{v}'. \tag{2}$$

Comme la solution de l'équation de Fokker-Planck en coordonnées polaires [*voir* [1], form. (9)] peut être développée en série de fonctions sphériques superficielles de la manière suivante :

$$f_a(v, \mu, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{n} \{ a_{nk}^{(a)}(v) Y_{nk}^{(p)}(\mu, \varphi) + c_{nk}^{(a)}(v) Y_{nk}^{(i)}(\mu, \varphi) \}, \tag{3}$$

on peut aussi écrire

$$h_a(v, \mu, \varphi) = \sum_o \frac{m_a + m_b}{m_a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{n} \{ A_{nk}^{(b)}(v) Y_{nk}^{(p)}(\mu, \varphi) + C_{nk}^{(b)}(v) Y_{nk}^{(i)}(\mu, \varphi) \}, \tag{4}$$

et

$$g(v, \mu, \varphi) = \sum_b \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{n} \{ B_{nk}^{(b)}(v) Y_{nk}^{(p)}(\mu, \varphi) + D_{nk}^{(b)}(v) Y_{nk}^{(i)}(\mu, \varphi) \}, \tag{5}$$

où l'on a

$$Y_{nk}^{(p)}(\mu, \varphi) = \cos k\varphi . P_n^k(\mu), \qquad Y_{nk}^{(i)}(\mu, \varphi) = \sin k\varphi\, P_n^k(\mu). \tag{6}$$

Les formules (1) et (2) de plus haut nous permettent alors d'exprimer les coefficients $A_{nk}^{(a)}$, $B_{nk}^{(b)}$, $C_{nk}^{(a)}$, $D_{nk}^{(a)}$ en fonction des coefficients $a_{nk}^{(a)}$ et $c_{nk}^{(a)}$.

A ce but, on développe dans (1) la fonction $1/|\vec{v} - \vec{v}'|$ en série de polynomes de Legendre, en utilisant les formules bien connues

$$\left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{1}{|\vec{v} - \vec{v}'|} = \displaystyle\sum_{m=0}^{\infty} P_m(\cos\gamma) \frac{(v')^m}{v^{m+1}} & \text{si} \quad v' < v, \\ \dfrac{1}{|\vec{v} - \vec{v}'|} = \displaystyle\sum_{m=0}^{\infty} P_m(\cos\gamma) \frac{v^m}{(v')^{m+1}} & \text{si} \quad v' > v \end{array} \right. \tag{7}$$

et, après l'introduction des développements (3) et (4) dans (1), on applique aux termes qui contiennent les fonctions $Y_{mk}^{(p)}$, $Y_{mk}^{(i)}$ la relation

$$(8)\qquad \int_0^{2\pi}\int_{-1}^{+1} Y_n(\mu', \varphi')\, P_m(\cos\gamma)\, d\mu'\, d\varphi' = \begin{cases} \dfrac{4\pi}{2n+1}\, Y_m(\mu, \varphi) & \text{si} \quad m = n, \\ 0 & \text{si} \quad m \neq n, \end{cases}$$

valable pour toute harmonique sphérique. On parvient ainsi facilement aux formules suivantes :

$$(9)\qquad \begin{cases} A_{nk}^{(a)}(\rho) = \dfrac{4\pi}{2n+1}\left\{\displaystyle\int_0^{\rho} a_{nk}^{(a)}(\rho')\,\frac{(\rho')^{n+2}}{\rho^{n+1}}\,d\rho' + \int_{\rho}^{\infty} a_{nk}^{(a)}(\rho')\,\frac{\rho^n}{(\rho')^{n-1}}\,d\rho'\right\} \\ \qquad\qquad \text{pour} \quad n = 0, 1, 2, \ldots;\ k = 0, 1, 2, \ldots; \end{cases}$$

$$(10)\qquad \begin{cases} C_{nk}^{(a)}(\rho) = \dfrac{4\pi}{2n+1}\left\{\displaystyle\int_0^{\rho} c_{nk}^{(a)}(\rho')\,\frac{(\rho')^{n+2}}{\rho^{n+1}}\,d\rho' + \int_{\rho}^{\infty} c_{nk}^{(a)}(\rho')\,\frac{\rho^n}{(\rho')^{n-1}}\,d\rho'\right\} \\ \qquad\qquad \text{pour} \quad n = 1, 2, \ldots;\ k = 1, 2, \ldots. \end{cases}$$

Pour calculer les coefficients $B_{nk}^{(a)}$ et $D_{nk}^{(a)}$ on amplifie d'abord dans la formule (2) sous le signe de l'intégration par $|\vec{\rho} - \vec{\rho}'|$, puis on développe d'après (7) la fonction $1/|\vec{\rho} - \vec{\rho}|$ qui s'est ainsi introduite. On obtient alors

$$(11)\qquad \begin{cases} |\vec{\rho} - \vec{\rho}'| = (\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho'\cos\gamma)\displaystyle\sum_m P_m(\cos\gamma)\,\frac{(\rho')^m}{\rho^{m+1}} & \text{si} \quad \rho' < \rho, \\ |\vec{\rho} - \vec{\rho}'| = (\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho'\cos\gamma)\displaystyle\sum_m P_m(\cos\gamma)\,\frac{\rho^m}{(\rho')^{m+1}} & \text{si} \quad \rho' > \rho. \end{cases}$$

On tient encore compte dans les seconds membres de ces formules, de la relation

$$(12)\qquad (2m+1)\,x P_m(x) = (m+1)\,P_{m+1}(x) + m\,P_{m-1}(x),$$

où l'on fait $x = \cos\gamma$, et l'on introduit dans (2) ce qu'on obtient de cette manière, ainsi que les développements (3) et (5). En faisant ensuite usage de (8), on parvient tout de suite aux relations

$$(13)\qquad \begin{cases} B_{nk}^{(a)}(\rho) = -\dfrac{4\pi}{4n^2-1}\left\{\displaystyle\int_0^{\rho} a_{nk}^{(a)}(\rho')\,\frac{(\rho')^{n+2}}{\rho^{n-1}}\left(1 - \frac{n-\frac{1}{2}}{n+\frac{3}{2}}\,\frac{(\rho')^2}{\rho^2}\right)d\rho' \right. \\ \qquad\qquad \left. + \displaystyle\int_{\rho}^{\infty} a_{nk}^{(a)}(\rho')\,\frac{\rho^n}{(\rho')^{n-3}}\left(1 - \frac{n-\frac{1}{2}}{n+\frac{3}{2}}\,\frac{\rho^2}{(\rho')^2}\right)d\rho'\right\} \\ \qquad\qquad \text{pour} \quad n = 0, 1, 2, \ldots;\ k = 0, 1, 2, \ldots; \end{cases}$$

$$(14)\qquad \begin{cases} D_{nk}^{(a)}(\rho) = -\dfrac{4\pi}{4n^2-1}\left\{\displaystyle\int_0^{\rho} c_{nk}^{(a)}(\rho')\,\frac{(\rho')^{n+2}}{\rho^{n-1}}\left(1 - \frac{n-\frac{1}{2}}{n+\frac{3}{2}}\,\frac{(\rho')^2}{\rho^2}\right)d\rho' \right. \\ \qquad\qquad \left. + \displaystyle\int_{\rho}^{\infty} c_{nk}^{(b)}(\rho')\,\frac{\rho^n}{(\rho')^{n-3}}\left(1 - \frac{n-\frac{1}{2}}{n+\frac{3}{2}}\,\frac{\rho^2}{(\rho')^2}\right)d\rho'\right\} \\ \qquad\qquad \text{pour} \quad n = 1, 2, \ldots;\ k = 1, 2, \ldots. \end{cases}$$

Les relations (9), (10), (13) et (14) sont tout à fait analogues aux relations obtenues, par une méthode différente, par Rosenbluth, Mac Donald et Judd [([2]), form. (40) et (45)] dans le cas particulier de l'existence d'une symétrie azimutale et coïncident pour la seule valeur $k = 0$ avec les résultats de ces auteurs.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

([1]) M. Drăganu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2519.

([2]) M. N. Rosenbluth, W. M. Mac Donald et D. L. Judd, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1.

THERMODYNAMIQUE. — *Relation entre pression moléculaire et pression interne.* Note (*) de MM. **André Brin** et **Roger Mérigoux**, présentée par M. Francis Perrin.

On démontre une relation entre pression moléculaire et pression interne, et une relation entre la fonction de répartition et ses dérivées. On donne les expressions des dérivées de la pression moléculaire en fonction des coefficients de dilatation et de compressibilité.

Dans un fluide en équilibre la pression hydrostatique (ou pression transmise) p, la pression cinétique $nk\mathrm{T}$ et la pression moléculaire Π sont liées par la relation

$$p = nk\mathrm{T} - \Pi; \tag{1}$$

la pression moléculaire Π provenant des interactions entre molécules.

Pour les N molécules d'une mole l'équation (1) s'écrit, en introduisant le volume V,

$$p\mathrm{V} = \mathrm{RT} - \mathrm{V}\Pi(\mathrm{V}, \mathrm{T}). \tag{2}$$

La pression interne p_i est introduite en thermodynamique dans l'expression de la différentielle de l'énergie interne U :

$$d\mathrm{U} = c\,d\mathrm{T} + p_i\,d\mathrm{V} = c\,d\mathrm{T} + \left[\mathrm{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{V}} - p\right]d\mathrm{V}. \tag{3}$$

En dérivant à volume constant l'équation d'état (2), on obtient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{V}} = \frac{\mathrm{R}}{\mathrm{V}} - \frac{\partial \Pi}{\partial \mathrm{T}},$$

et finalement

$$p_i = \Pi - \mathrm{T}\frac{\partial \Pi}{\partial \mathrm{T}}; \tag{4}$$

équation qui relie la pression moléculaire et la pression interne.

On peut également remarquer que la pression interne peut s'exprimer par

$$p_i = \frac{k}{\chi}\mathrm{T} - p = \Pi - \mathrm{T}\frac{\partial \Pi}{\partial \mathrm{T}},$$

où k est le coefficient de dilatation et χ le coefficient de compressibilité à température constante.

On constate, en dérivant l'équation d'état à pression constante, qu'on obtient

$$\frac{1}{\chi} - p = \Pi + \mathrm{V}\frac{\partial \Pi}{\partial \mathrm{V}}.$$

Les dérivées de la pression moléculaire s'expriment donc par

$$(5)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial T} &= \frac{R}{V} - \frac{k}{\chi}, \\ \frac{\partial \Pi}{\partial V} &= -\frac{RT}{V^2} + \frac{1}{\chi V}. \end{aligned}\right.$$

Cas des forces centrales. — Dans ce cas, si les interactions entre molécules sont binaires, l'énergie interne U et la pression moléculaire Π s'expriment à partir de la loi de force et de la fonction de répartition. La force $f(r)$ entre deux molécules dont les centres sont distants de r dérive d'un potentiel $\varepsilon(r)$; la fonction de répartition g est telle que la probabilité de trouver le centre d'une molécule à la distance r d'une autre molécule est égale à

$$4\pi r^2\, dr\, g(r, V, T).$$

On obtient

$$U = \frac{3}{2} N k T + 2\pi \frac{N^2}{V} \int_0^{\infty} r^2 g(r, V, T)\, \varepsilon(r)\, dr,$$

$$\Pi = \frac{2\pi}{3} \frac{N^2}{V^2} \int_0^{\infty} r^3 g(r, V, T)\, f(r)\, dr.$$

L'expression de p_i est alors

$$p_i = 2\pi \frac{N^2}{V^2} \int_0^{\infty} r^2 \varepsilon(r) \left[-g + V \frac{\partial g}{\partial V} \right] dr.$$

En appliquant la relation (4), on obtient

$$\int_0^{\infty} r^2 \left[g - V \frac{\partial g}{\partial V} \right] \varepsilon(r)\, dr + \int_0^{\infty} \frac{r^3}{3} \left[g - T \frac{\partial g}{\partial T} \right] \frac{d\varepsilon}{dr}\, dr = 0,$$

relation qui donne une relation intégrale entre V, T, $\varepsilon(r)$ et la fonction de répartition des molécules.

(*) Séance du 4 juillet 1960.

ACOUSTIQUE. — *Signaux microbarographiques en rapport avec les grands séismes du Chili.* Note de MM. **Jean Écollan** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

Certains signaux aériens microbarographiques, de 25 s de période, et de 10 baryes d'amplitude, enregistrés en France, semblent avoir été engendrés par un clapotis sur la mer lié à une houle propagée par un tremblement de terre au Chili.

Le 22 mai 1960, à 20 h 05 T. U., et pendant une durée d'environ 20 mn, malgré une interruption, quatre stations microbarographiques du Service de Détection du Commissariat à l'Énergie atomique ont enregistré des trains d'ondes acoustiques assez réguliers, de 25 s de période, et d'amplitude environ 10 baryes. Ces quatre stations se trouvent être à peu près en ligne, de Berck (Pas-de-Calais) à Brétigny (banlieue sud de Paris). Deux des signaux reproduits sur la figure ci-après sont assez beaux pour être superposés. Bien que ce phénomène soit de très faible amplitude, il n'en est pas moins fort singulier.

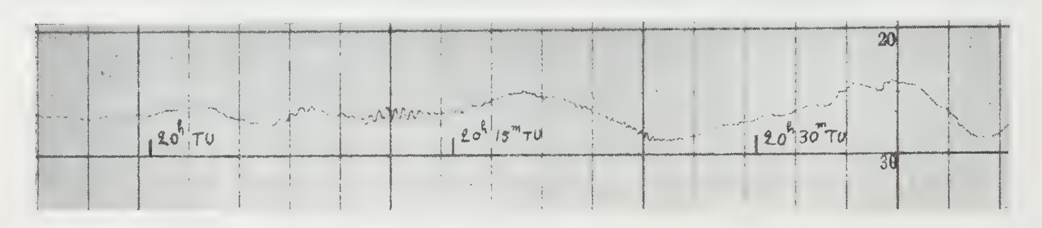
1. La simultanéité des ébranlements sur 200 km de long oblige à penser tout d'abord à une excitation identique sur toute cette ligne, pour laquelle nous ne voyons aucune cause stationnaire possible. S'il s'agit, par contre, d'une propagation d'onde, l'arrivée quasi simultanée sur toute cette ligne exige une onde venant d'une direction bien déterminée de 70° (ou l'opposé : 250°), définissant un grand cercle terrestre sur lequel on trouve le lac Balakch, la côte nord-est de l'Australie, les antipodes de la France vers la Nouvelle-Zélande, et enfin le Chili vers Valdivia. C'est sur ce grand cercle qu'il faudrait situer une source acoustique.

2. Le caractère « entretenu » du signal enregistré est très net, l'absence de composantes à plus grande période et de toute dispersion faisant varier la fréquence au cours du temps, nous fait écarter toute excitation par une source brusque (bombe atomique). Par contre, le caractère régulier de l'ondulation évoque les trains d'ondes des microséismes, tels qu'on les saisit sur les séismographes.

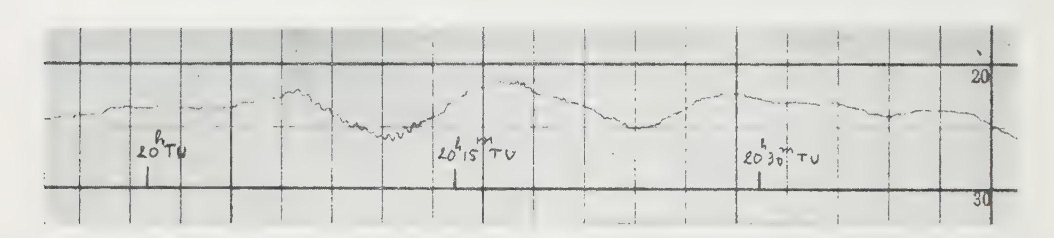
3. Nous pouvons d'ailleurs rapprocher ces ondulations d'autres très semblables, mais à 4 ou 5 s de période seulement, et d'amplitude très faible (une fraction de barye) que nous enregistrons assez souvent sur des microbarographes dits haute fréquence (en fait, recevant cette gamme de fréquence), dans des périodes où l'air est parfaitement calme au lieu d'enregistrement : il semble bien que ces ondes de 4 ou 5 s soient dues au clapotis sur la mer à des distances compatibles avec une propagation par focalisation sonore dans la haute atmosphère, donc de 200-250 km ou même de 500-600 km ([1]). On sait que ce clapotis engendre les microséismes (P. Bernard, cité dans de nombreux Ouvrages). Le même effet d'excitation

du milieu aérien, avec une pression du second ordre variant comme le carré de l'amplitude du clapotis, mais bien en phase sur des kilomètres carrés, doit donner les signaux à grande distance que nous observons.

4. Nous présentons alors la suggestion que les ondes aériennes de 25 s de période que nous avons enregistrées le 22 mai 1960 sont la réédition à grande échelle du mécanisme exposé au paragraphe précédent, avec comme origine un clapotis provoqué par les côtes de l'Est de l'Asie (Japon-Philippines) recevant une houle de période exceptionnellement longue, de deux fois 25 s, soit 50 s, identifiable à un tsunami qui, lui, a pu être engendré par un des tremblements de terre du Chili signalés à cette époque.



Station n° 1 : 50° 20′ N — 1° 41′ E (22 mai 1960).



Station n° 2 : 48° 36′ N — 2° 20′ E (22 mai 1960).

Enregistrements microbarographiques quasi simultanés obtenus en deux stations. L'amplitude maximale des petits trains d'onde de 25 s de période est d'environ 10 baryes.

Avec cette interprétation on aurait eu propagation d'un signal aérien acoustique sur environ 11000-12 000 km et d'un signal de houle de 50 s sur environ 17 000-16 000 km. La propagation aérienne demande environ 10 à 11 h, la propagation d'un tsunami du Chili à la région Japon-Philippines demande 26 à 25 h, soit qu'on prenne des formules de houle pour la calculer, soit qu'on adopte la vitesse de propagation du raz de marée connue par ses effets. Nous sommes donc conduits à rechercher une cause 35 h avant notre signal du 22 mai à 20 h T. U., ce qui nous mène au 21 mai 1960 à 10 h T. U. environ.

Or les tremblements de terre du Chili qui ont causé les grands dégats ont eu lieu respectivement le 21 mai avec début à 10 h 01, le 22 mai à 10 h 30 et le 22 mai à 18 h 53.

Il y a donc une possibilité pour que le premier séisme du 21 mai soit la cause de nos signaux du 22 mai, par le mécanisme indiqué. Cependant, le grand raz de marée qui a parcouru le Pacifique n'a eu lieu qu'à la suite

du dernier séisme, et c'est le seul qui ait causé des catastrophes. Si un jeu de vagues semblables a été mis en mouvement le 21 mai (ce dont nous n'avons pas la preuve) les amplitudes étaient beaucoup plus faibles, mais nous n'avons pas besoin de grandes amplitudes pour engendrer la propagation acoustique, seulement une bonne mise en phase par un clapotis régulier est nécessaire.

5. Nous avons bien entendu cherché si les autres séismes avaient donné des signaux semblables; un temps moins calme empêche de découvrir de faibles signaux sur nos microbarographes aux heures qui auraient pu être possibles.

Enfin, nous devons signaler que des ondes séismiques de surface, ondes de Rayleigh, ont été enregistrées dans une de nos stations équipée de séismographes longue période, mais ces ondes ont commencé 1 h avant les signaux microbarographiques, elles sont liées au séisme du Chili du 22 mai à 10 h 30 T. U. Bien que dans certains cas on prévoie des ondes de Rayleigh couplées à l'atmosphère (1), nous ne voyons vraiment pas le moyen de leur relier nos signaux microbarographiques.

Finalement, nous ne voyons que l'explication présentée plus haut, malgré le caractère exceptionnel des circonstances qui permettent cette propagation complexe.

(1) EWING, JORDETZKY et PRESS, *Elastic Waves in Layered Media*, 1957, p. 230.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Contraste de phase en Microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Jean Faget**, **Jean Ferre** et **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Description du montage d'un microscope électronique à contraste de phase dans lequel les conditions optiques de la technique de Zernike sont respectées : l'épaisseur optique de la lame de phase est contrôlée par Microscopie électronique interférentielle; sa largeur est de l'ordre de 0,3 μ. Elle est placée entre la lentille intermédiaire et le projecteur, dans le plan d'une image de la source (fente). Elle est portée à 200° C pour éviter sa contamination. Présentation des premiers résultats.

La validité de la théorie ondulatoire de la formation de l'image montre que, en Microscopie électronique, comme en Microscopie optique, il est possible de transformer en différences d'intensité les variations de phase introduites dans la traversée d'un objet.

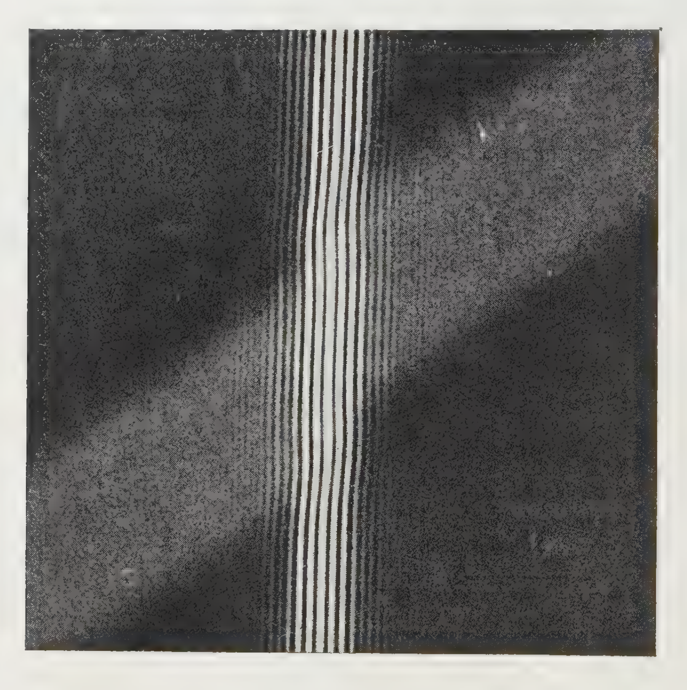


Fig. 1.

Ce contraste s'obtient en Optique par différentes méthodes, aujourd'hui classiques ([1]).

En Microscopie électronique, divers essais ont été tentés en vue de mettre en évidence un contraste de phase, suivant la technique de Zernike, mais il ne semble pas que les auteurs se soient attachés à réaliser des conditions optiques rigoureuses. Les variations de contraste qu'ils ont observées ne sont pas caractéristiques ([2]).

Nous présentons les premiers résultats obtenus avec un microscope électronique magnétique à contraste de phase, dans lequel la cohérence de l'éclairage de l'objet, la largeur et l'épaisseur de la lame de phase, ont les valeurs que la théorie exige pour que les effets observés rentrent dans le cadre de cette théorie.

L'éclairage cohérent est réalisé comme en Microscopie électronique interférentielle [3] : la source est une fente de 10 à 20 μ de largeur, placée dans le condenseur, à 17 cm environ de l'objet.

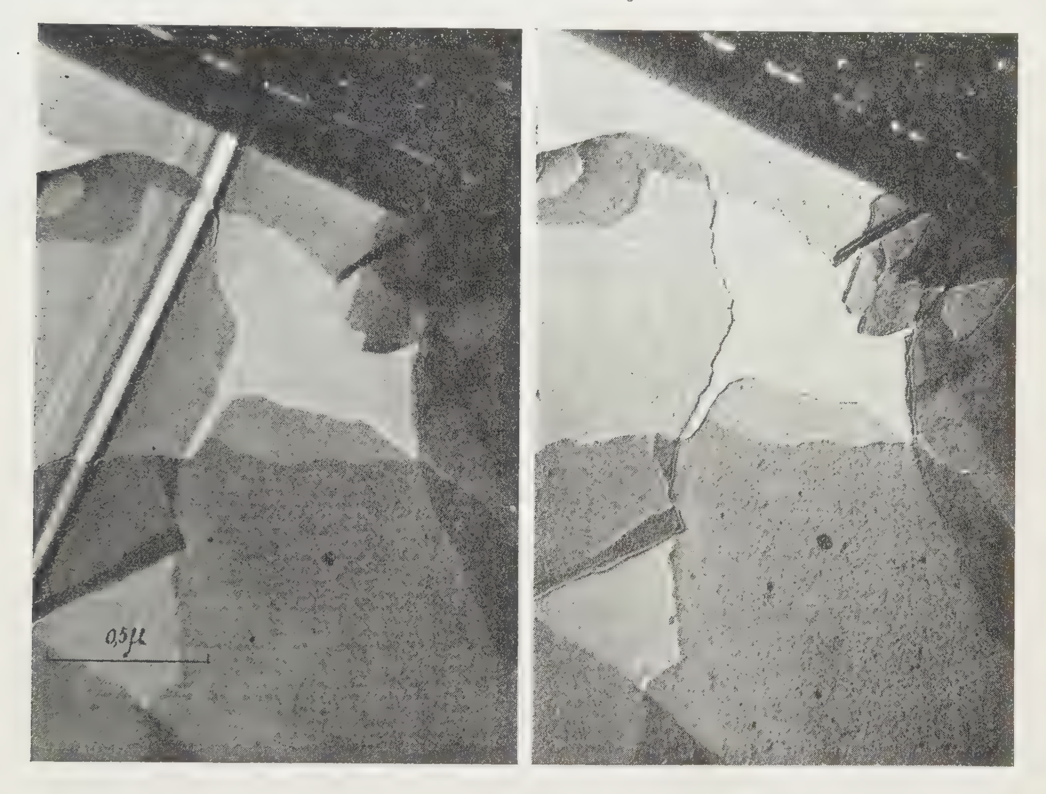


Fig. 2.

La lame de phase doit être dans le plan d'une image de la source. Une première image se forme au foyer image de l'objectif. L'espace disponible dans cette région étant très réduit, nous avons préféré introduire la lame de phase entre la lentille intermédiaire et le projecteur où se forme une deuxième image (réduite) de la source. La lame de phase, montée sur un support convenable, peut être centrée et orientée.

La lame de phase doit avoir une largeur de l'ordre de 0,3 μ et une épaisseur optique $\lambda/4$. Elle est obtenue par évaporation de bore ou de carbone [4] sur un film mince de collodion, un fil d'araignée très fin étant préalablement tendu contre la surface du film. Après l'évaporation, le fil est arraché, et la lame présente, dans la zone correspondant au fil, c'est-à-dire sur une étroite bande de l'ordre de 0,3 μ de largeur, une épaisseur plus faible (*fig.* 1).

L'épaisseur évaporée ($\sim$ 150 Å) est choisie de manière que la surépaisseur introduise un retard de phase égal à $\pi/2$. Ce retard est contrôlé en Microscopie électronique interférentielle (*fig.* 1).

Enfin, pour éviter la contamination de la lame de phase, qui rendrait celle-ci inutilisable en quelques secondes, le support de cette lame comporte un petit four qui permet de la maintenir à une température d'environ 200° C.

Le réglage le plus délicat est celui de la coïncidence de la lame de phase avec l'image de la source. Ce réglage est facilité par l'observation des franges de diffraction de Fresnel de la lame de phase lorsque l'image de la source se forme légèrement au-dessus ou au-dessous du plan de cette lame. Un réglage correct permet d'obtenir sur l'écran un champ uniforme en contraste de phase.

La figure 2 est l'image d'un même objet (lame de collodion) observé en champ clair et en contraste de phase (accélération : 100 kV). Les aspects obtenus rappellent parfaitement les images de la Microscopie optique en contraste de phase ([5]), et montrent la nette amélioration du contraste obtenue par cette technique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) *Voir* par exemple Maréchal et Françon, *Diffraction, Structure des images*, éd. *Revue d'Optique*, 1960.

([2]) A. W. Agar, R. S. M. Revell et R. A. Scott, *Congrès de Delft*, 1949, p. 52-54; M. Locquin, *Wissens. Mikrosk. u. Mikrosk Tecknik*, 62, 1955, p. 220-223; Y. Kamiya, M. Nonoyama et R. Uyeda, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1334-1346; K. Kanaya et H. Kawakatsu, 4e *Congrès International de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 308-316.

([3]) C. Fert et J. Faget, 4e *Congrès International de Microscopie électronique*, Berlin, 1958, p. 234-239.

([4]) D'autres substances que le bore ou le carbone peuvent être utilisées. Pour de premiers essais, nous avons écarté les éléments de masse atomique élevée, pour éviter une absorption importante de l'onde diffractée, et nous rapprocher des conditions définies par une lame de phase non absorbante.

([5]) En particulier, on note l'apparition de franges de diffraction dans la direction privilégiée que constitue la direction de la fente-source.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de la structure de fibres et de films minces de verre.* Note (*) de MM. **Maurice Navez** et **Claude Sella**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Dans une récente Note [1] nous avons montré l'existence d'une structure fine dans les verres silicatés industriels et nous avons pu mettre en évidence une importante différence entre la structure interne et la structure superficielle de ces verres. Ces observations avaient été faites au microscope électronique en examinant des répliques directes de surfaces de fractures ou de surfaces polies. La résolution de ces répliques, bien que très élevée, était toutefois limitée à une vingtaine d'angströms par la granulation de l'ombrage métallique et ne permettait pas d'utiliser le microscope électronique au maximum de ses possibilités.

Il était donc intéressant d'essayer de confirmer et de préciser les observations faites sur des répliques de surface en examinant cette fois par transmission directe des fibres et des films minces de verre.

De tels films peuvent être obtenus par soufflage brutal d'une bulle formée à partir d'un tube de verre chauffé. Au moment de l'explosion de la bulle, il est possible de recueillir de très minces paillettes de verre qui sont alors introduites *immédiatement* dans le microscope électronique afin d'éviter toute contamination atmosphérique. En explorant le contour de ces paillettes on peut trouver des plages de plusieurs microns de dimensions suffisamment transparentes aux électrons pour être étudiées en microscopie et en diffraction électroniques. Ces films dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 à 300 Å présentent une structure granulaire identique à celle observée sur des surfaces de fracture [1]. La figure 1 montre la structure d'un film mince d'un verre sodocalcique simple (72 % SiO_2, 12 % CaO, 16 % Na_2O). Les granulations, de dimensions comprises entre 100 et 200 Å, sont vraisemblablement dues à des noyaux riches en silice. Ces noyaux, plus ou moins organisés constituent de véritables germes précristallins. L'étude en microdiffraction électronique de la structure de tels films minces montre que sur le halo amorphe caractéristique de l'état vitreux (*fig.* 7) se superposent souvent quelques taches de diffraction (*fig.* 6) dues à de petits cristallites dont la structure semble s'apparenter à celle de la cristoballite. Le faible nombre de taches ne permet toutefois pas d'identifier cette structure d'une manière rigoureuse.

Il semble donc que les verres silicatés se caractérisent par un début d'organisation de noyaux riches en silice, s'accompagnant de variations locales de composition chimique comparable à un véritable phénomène de séparation de microphases.

Ce phénomène de précipitation de microphases est d'ailleurs beaucoup plus net dans le cas des verres borosilicatés. La figure 2 montre la struc-

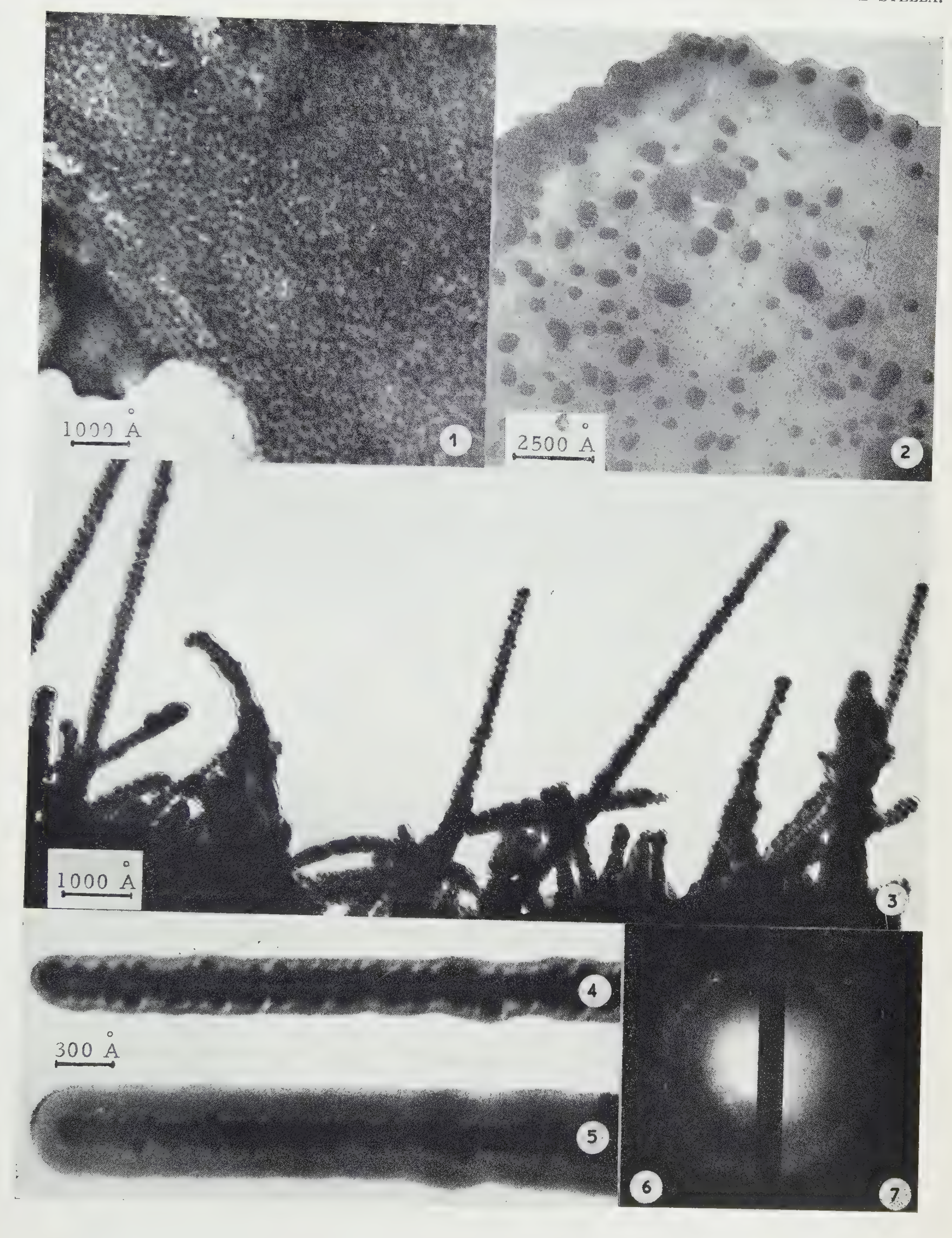
ture d'un film mince d'un tel verre. On y distingue de nombreux globules riches en silice plus absorbants vis-à-vis des électrons et donc plus opaques que le reste du film constitué vraisemblablement par du B_2O_3. Ces précipités globulaires ont des dimensions comprises entre quelques dizaines et quelques centaines d'angströms. Certains, plus gros et de formes plus allongées, peuvent atteindre 2 000 Å et se forment par coalescence à partir de globules plus petits. Il semble en outre que ces globules sont entourés d'une zone légèrement plus riche en un élément plus léger que la silice mais plus lourd et plus absorbant que le reste du film très transparent de B_2O_3.

En explorant les contours de ces films minces il est possible de trouver des zones formées de fibres de verre très fines et transparentes aux électrons. Les fibres visibles sur la figure 3 ont été préparées à partir du même verre sodocalcique que le film mince de la figure 1. Leur diamètre moyen est voisin de 300 Å et leur longueur de l'ordre du micron. Comme les films minces, les fibres ont une structure granulaire.

Les granules dont les dimensions moyennes sont de l'ordre de 100 Å semblent disposés suivant un empilement assez régulier à l'intérieur de la fibre et sont noyés dans un milieu plus transparent aux électrons. Ce milieu est particulièrement visible, sur le contour des fibres, où il forme une sorte de frange plus transparente, très festonnée et épousant la forme des granules sous-jacents. Cette frange ne saurait être confondue avec les franges de diffraction de Fresnel. Il était intéressant de suivre l'évolution de la structure de telles fibres au cours d'un traitement thermique. Pour cela nous avons effectué, à l'intérieur même du microscope électronique, un chauffage régulier. La température est enregistrée au moyen d'un thermo-couple situé au voisinage de l'échantillon placé lui-même dans un micro-four. La température réelle de l'échantillon est toutefois difficile à évaluer en raison de son échauffement possible par le faisceau électronique pendant l'observation. Cette réserve faite, on peut observer par chauffage vers 500 à 600° une disparition progressive de la structure granulaire. La fibre devient homogène et ses contours deviennent plus lisses et plus réguliers par effet de tension superficielle. Au cours du refroidissement, le contour de la fibre reste très régulier, la granulation réapparaît au centre et la frange externe transparente devient plus impor-

EXPLICATION DES FIGURES

Fig. 1. — Film mince de verre sodocalcique.
Fig. 2. — Film mince de verre borosilicaté.
Fig. 3 et 4. — Fibres de verre sodocalcique examinées immédiatement après obtention.
Fig. 5. — Fibre après chauffage et séjour à l'air.
Fig. 6 et 7. — Diagrammes de microdiffraction électronique d'un film de verre sodocalcique.


1000 Å
1
2500 Å
2
1000 Å
3
4
300 Å
5
6
7

tante. Les dimensions des granules formant une espèce de squelette interne semblent dépendre fortement de l'histoire thermique et de la vitesse de refroidissement de l'échantillon.

La figure 4 est un agrandissement d'une fibre de la figure 3. La figure 5 représente la même fibre après chauffage à 600°, sous vide, refroidissement lent suivi d'un séjour de 60 h à l'air. La surface de la fibre semble avoir subi une modification importante sous l'action de la vapeur d'eau et du gaz carbonique atmosphériques.

Les hétérogénéités structurales ainsi mises en évidence dans les fibres et les films minces de verre et les variations de densité électronique qu'elles impliquent sont susceptibles d'expliquer les phénomènes de diffusion centrale des rayons X signalés par plusieurs auteurs.

Nos observations faites sur les fibres peuvent en particulier expliquer les résultats publiés par Statton (2). Cet auteur signale en effet de fortes variations des intensités diffusées par des fibres suivant le traitement thermique ou physicochimique qu'elles ont subi (recuit à 500°, action de l'humidité, attaques par la soude ou par HF, etc.). Si l'on considère que la plus grande partie de l'intensité diffusée est due à des réflexions ou à des diffusions par les couches superficielles des fibres, les modifications de cette structure superficielle que nous avons observées, soit par recuit, soit par action de l'humidité atmosphérique, peuvent expliquer les variations correspondantes des phénomènes de diffusion centrale des rayons X. L'interprétation qu'en donnait Statton par une hypothèse de trous ou de pores dans le verre ne semble pas confirmée par nos observations, l'origine du phénomène étant beaucoup plus à relier aux hétérogénéités de structure et aux fluctuations locales de composition chimique que nous avons mis en évidence.

(*) Séance du 11 juillet 1960.
(1) M. Navez et C. Sella, *Comptes rendus*, 260, 1960, p. 4325.
(2) Statton et Hoffman, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 2, 1960, p. 404.

(*Laboratoire de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, Paris;*
Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S.,
Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Réalisation d'un plasma fortement ionisé grâce à la combinaison de l'effet de pincement et d'une géométrie magnétique en « croissants ».* Note de M. **Jean-Paul Watteau**, transmise par M. Francis Perrin.

On décrit un montage permettant d'obtenir un plasma très chaud grâce à deux décharges successives, la première fonctionne suivant l'effet de pincement bien connu; la seconde met à profit la configuration en « croissants » imaginée par Grad qui assure un confinement stable du plasma chaud ainsi créé. On décrit les premiers résultats obtenus.

1. Nous avons d'abord réalisé un plasma de deutérium dans un tube à décharge linéaire, à électrodes extérieures (*fig.* 1). Un tube de quartz est rempli de deutérium sous une pression de quelques dixièmes de millimètres de mercure. La décharge est créée par une batterie de condensateurs; un courant de 15 000 A est obtenu au bout de 1 μs. Lorsque le gaz est fortement ionisé et isolé des parois grâce à l'effet de pincement bien connu [1], nous appliquons un champ magnétique de confinement ayant une géométrie en « croissants » [2] créé par deux boucles circulaires

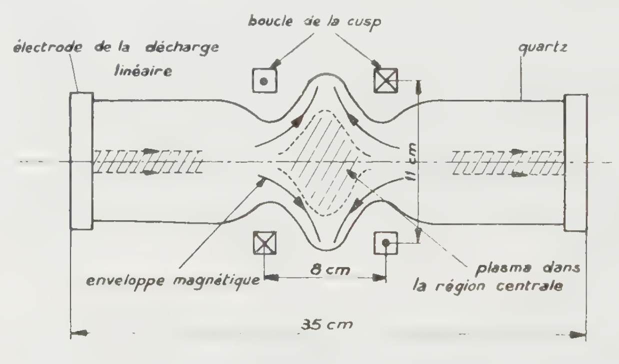


Fig. 1.

ayant un diamètre moyen de 11 cm. Elles sont situées sur l'axe de la décharge précédente; leur distance est de 8 cm (*fig.* 1). Elles peuvent être parcourues par des courants intenses de l'ordre de 450 000 A, circulant en sens inverse; ces courants sont créés par une autre batterie de condensateurs pouvant emmagasiner une énergie de 10 kJ; cette seconde décharge, qui commence au moment où l'effet de pincement est maximal, a une période de 10 μs.

En l'absence de plasma, le champ magnétique maximal qui peut être ainsi créé, est de l'ordre de 25 000 gauss. Il est parfaitement calculable et l'allure des lignes de force est indiquée sur la figure 2.

Si l'on considère une particule rapide qui se déplace dans cette configuration de champ, on constate aisément qu'elle aura une trajectoire héli-

coïdale autour d'une ligne de force, se réfléchira par effet « miroir » dans la région I et dans la région II, pourvu que les conditions classiques de réflexion soient vérifiées ([3]). Il s'agit donc d'une configuration analogue à une bouteille magnétique, avec cependant deux différences essentielles :

— Les fuites peuvent se produire non seulement aux deux extrémités, comme dans une bouteille classique, mais encore par une couronne située dans le plan médian. Ces fuites seront plus importantes au travers de la couronne qu'aux extrémités, pour une même valeur du champ magnétique.

— Lorsque cette configuration contient un plasma dans sa région centrale, la courbure des lignes de force du champ est partout convexe,

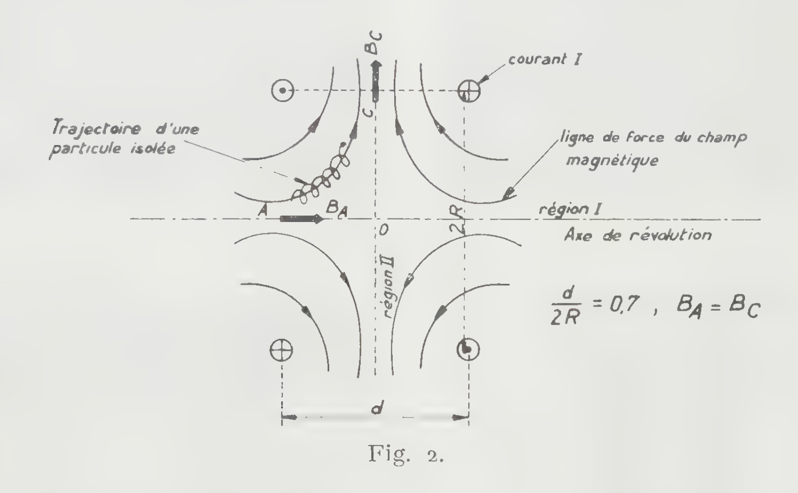


Fig. 2.

vue du centre, c'est-à-dire de la région contenant le plasma, ce qui satisfait au *critère de stabilité* de Teller ([4]) alors que la bouteille magnétique classique n'y satisfait pas.

2. Envisageons maintenant le fonctionnement du montage lorsqu'un plasma existe dans la bouteille au moment où l'on applique la configuration magnétique du croissant. Le pincement, essentiellement instable, est coupé en morceaux, comme l'indique la figure 1. Les parties externes sont sans intérêt; la partie interne est emprisonnée dans la région de faible champ magnétique, située au centre des deux boucles. Comme le champ est rapidement variable, la pression magnétique augmente et assure une compression rapide du plasma, déjà constitué par la décharge avec électrodes. Les photographies sont prises au moment où le champ magnétique du croissant passe par son maximum; la décharge est parfaitement invisible sur la photographie P_1, à l'exception d'une très fine raie lumineuse, créée par le plasma qui fuit radialement et qui vient frapper le récipient. La trace laissée sur l'enveloppe de quartz après quelques centaines de décharges, est parfaitement visible sur la photographie P_3. Ceci montre qu'on obtient un plasma très chaud, puisque invisible, et assez bien confiné; la trace

laissée sur le quartz (qui indique pratiquement la largeur de la fuite) est très étroite.

Un examen spectrographique montre que la raie du silicium (4 552,5 Å) est absente pendant la première demi-période de la décharge magnétique; le confinement est donc convenable, et le gaz n'est pas pollué par une attaque éventuelle de l'enveloppe de quartz. Pour rendre les phénomènes

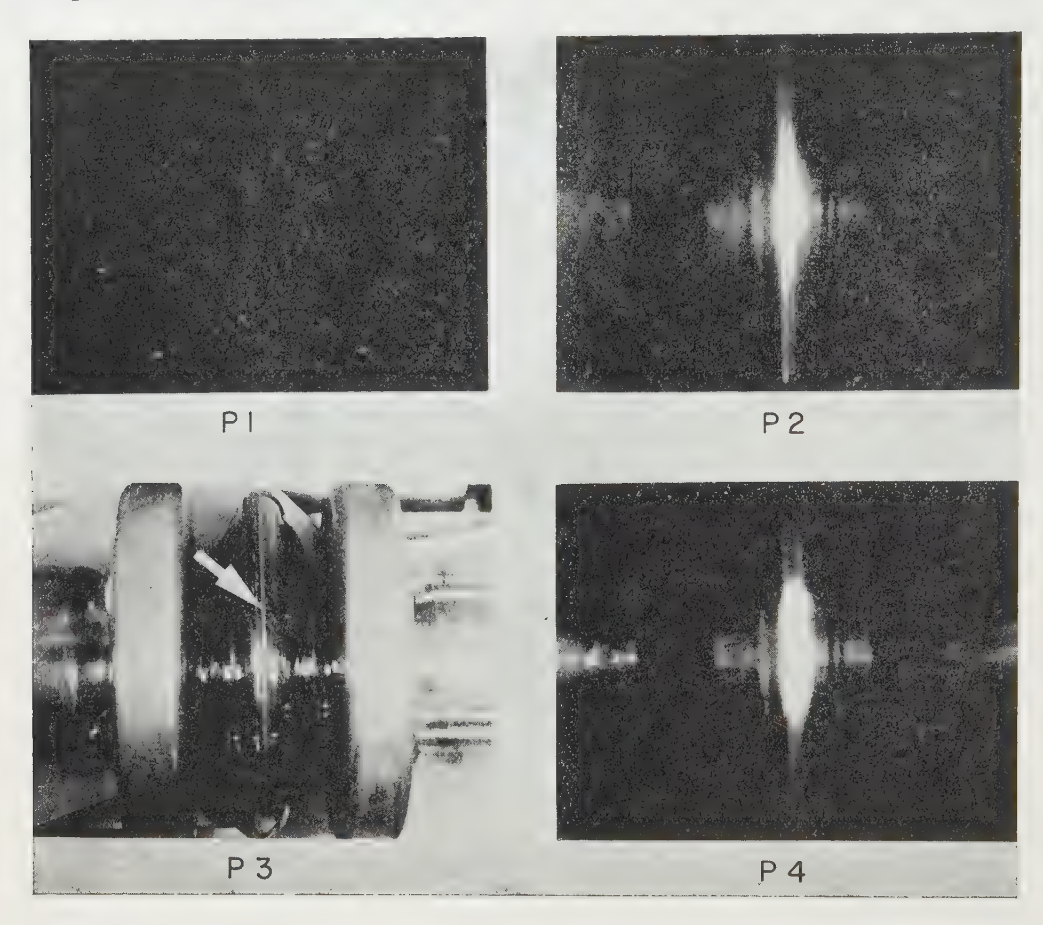


Fig. 3.

visibles, nous avons ajouté 2 ou 3 % d'argon. On voit alors nettement, sur la photographie P_2 la forme du plasma, encore beaucoup plus nette sur la photographie P_4 dans laquelle la pression initiale du deutérium est de 500 μ de mercure. Le plasma est nettement confiné au centre du récipient.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) M. N. Rosenbluth, *Conf. Internationale de Genève*, 1958, Com. 347.
(2) H. Grad et al., *Conf. Internationale de Genève*, 1958, Com. 1538.
(3) L. Spitzer, *Physics of fully ionized gases*, Intersfcience pub.
(4) E. Teller, *Conf. on Thermonuclear reactions*, Princeton, 1954, Rap. américain WASH 184.

(*Boursier français au Radiation Laboratory, Université de Californie.*)

POLARIMÉTRIE. — *Dispersion rotatoire optique de quelques acides aminés.* Note (*) de M. **Michel Billardon**, transmise par M. Jean Lecomte.

Les courbes de dispersion du pouvoir rotatoire naturel de plusieurs acides aminés (alanine, phénylalanine, tyrosine, acide aspartique, isoleucine, ornithine) ont été déterminées en milieu acide. L'intervalle spectral examiné s'étend de 2 400 à 6 000 Å, ce qui inclut certaines régions d'absorption.

Le pouvoir rotatoire des acides aminés varie considérablement avec le pH des solutions. En général l'étude de la dispersion du pouvoir rotatoire en fonction de la longueur d'onde n'a été effectuée qu'en milieu acide ou aqueux.

J'indiquerai ici les résultats obtenus en milieu acide pour plusieurs acides aminés (alanine, phénylalanine, tyrosine, acide aspartique, isoleucine, ornithine). Les courbes de dispersion se rapportent donc à l'ion

$$R{-}CH\begin{cases} NH_3 \\ C_2OH \end{cases}.$$

Les mesures de dispersion ont été effectuées à l'aide du spectropolarimètre déjà décrit ([1]). Cet appareil permet d'obtenir une sensibilité de l'ordre de 10^{-3} degrés, même dans les régions d'absorption. La bande spectrale utilisée est de l'ordre de 10 Å jusqu'à 2 700 Å, et de 20 Å en dessous de 2 800 Å, lorsque l'absorption est intense.

La cuve de mesure a une longueur de 5,55 cm et une contenance de 4 ml. Cette cuve garde la même position au cours d'une série de mesures, afin d'éliminer les erreurs introduites par la présence de la cuve vide. Le zéro de l'appareil, déterminé avec la cuve remplie de solvant, est vérifié avant chaque série de mesures. Les concentrations en acides aminés sont de l'ordre de 10^{-3} mol-g/l pour la phénylalanine et la tyrosine, et de 10^{-2} mol-g/l pour l'alanine. Une courbe peut donc être tracée en utilisant au maximum 3 mg du corps étudié. Cette quantité est relativement grande, mais la rotation des acides aminés est faible. Les solutions aqueuses d'acides aminés sont rendues acides (pH 1) à l'aide de l'acide chlorhydrique.

1. La bonne transparence de la D(-) alanine,

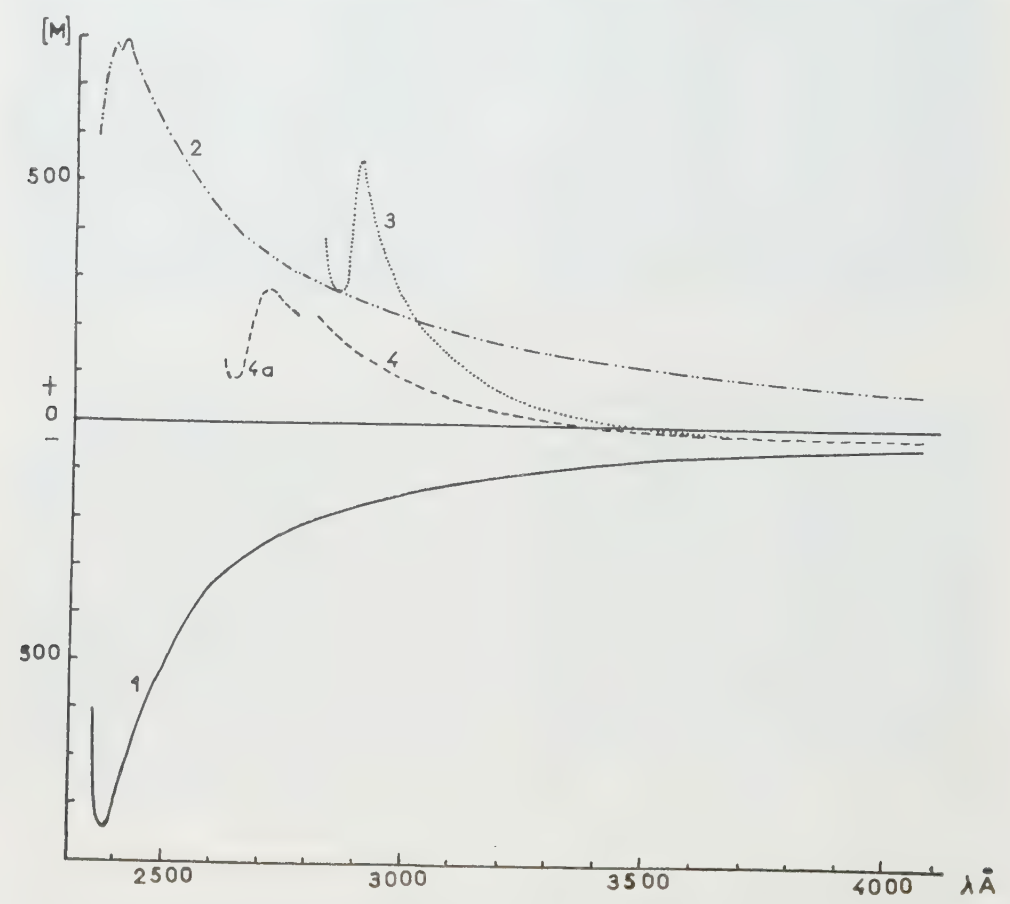
$$CH_3CH\begin{cases} NH_2 \\ CO_2H \end{cases},$$

a permis d'effectuer des mesures jusqu'à 2 350 Å (courbe 1). La courbe de dispersion obtenue pour pH 1 est en bon accord avec la courbe déjà connue jusque vers 2 500 Å ([2]) à ([6]). Mais la sensibilité de l'appareil a permis de mettre en évidence l'existence d'un minimum de rotation vers 2 380 Å.

2. La courbe de dispersion (courbes 4 et 4 *a*) de la L (-) phénylalanine

$$C_6H_5-CH_2-CH\begin{matrix}NH_3^+\\CO_2H\end{matrix},$$

— connue en région de transparence jusque vers 3 000 Å [2], [4], [5], [6] — présente un effet Cotton positif dans la région 2 700 Å. Le changement de signe du pouvoir rotatoire, vers 3 400 Å indique qu'il y a superposition de plusieurs effets Cotton de signes opposés. Le tracé des courbes d'absorption



Courbes de dispersion rotatoire en milieu acide.
1, alanine (pH 1); 2, acide aspartique (pH $\simeq$ 0); 3, tyrosine (pH 1,1);
4, phénylalanine (pH $<$ 1); 4 *a*, phénylalanine (pH 1,1).

montre d'ailleurs qu'il existe une région d'absorption entre 2 450 et 2 650 Å, puis une bande très intense vers 2 080 Å.

3. La faible solubilité de la L (-) tyrosine,

$$OH-C_6H_4-CH_2-CH\begin{matrix}NH_3^+\\CO_2H\end{matrix},$$

et sa forte absorption en dessous de 2 950 Å rendent difficile la mesure de [M] au-dessous de 2 700 Å. Le tracé de la courbe (courbe 3) — connue en

région de transparence [2] à [6] — prouve l'existence d'un effet Cotton positif vers 2 880 Å. Il y a aussi superposition de plusieurs effets Cotton de signes opposés.

4. L'étude de la courbe de dispersion de l'acide aspartique L(+),

$$CO_2H—CH_2—CH\begin{cases}NH_3^+\\CO_2H\end{cases} \quad (^2), (^4), (^6),$$

fait apparaître l'existence de deux minimums voisins de 2 380 Å (courbe 2). Ceci peut d'ailleurs s'expliquer par la présence de deux ou plusieurs centres d'absorption très voisins.

5. Pour l'isoleucine,

$$\underset{\displaystyle\ \ |\\ \displaystyle CH_3}{CH_3—CH_2—CH}\ CH\begin{cases}NH_2\\CO_2H\end{cases},$$

et l'ornithine,

$$NH_2—(CH_2)_3—CH\begin{cases}CO_2H\\NH_2\end{cases},$$

les courbes obtenues ont une forme identique à celles de l'alanine et de l'acide aspartique. On retrouve l'extrémum de rotation à 2 380 Å.

6. La comparaison des différentes courbes obtenues permet de dégager quelques conclusions. Dans le cas des acides aminés qui ne contiennent pas d'autres fonctions que NH_2 et CO_2H (alanine, acide aspartique, isoleucine, ornithine) il y a un minimum de rotation vers 2 380 Å. Les courbes de dispersion sont certainement dues à la superposition de plusieurs effets Cotton.

La phénylalanine et la tyrosine, qui possèdent toutes les deux un cycle ⬡, présentent un effet Cotton positif, vers 2 700 Å pour le premier corps et vers 2 880 Å pour le second. Si l'on compare les formules de ces deux corps, on peut penser que le déplacement est dû à l'existence de la fonction OH. En outre, les courbes en région de transparence prouvent l'existence de deux ou plusieurs effets Cotton de signes contraires.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) M. Billardon et J. Badoz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2466.
([2]) J. W. Patterson et W. R. Brode, *Arch. Biochem.*, 2, 1943, p. 247.
([3]) Brand, Washnurn, Erlanger, Ellenboger, Lippman et Scheu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5037.
([4]) Otey, Greenstein, Birnbaum et Winitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3112.
([5]) J. A. Schellmann et C. G. Schellmann, *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, 1956, p. 58.
([6]) C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*, 1960, p. 210.

(*École Supérieure de Physique et Chimie, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre de diffusion du nickel carbonyle gazeux.* Note (*) de MM. **Michaël Bigorgne** et **August Chelkowski**, transmise par M. Auguste Rousset.

Le spectre de diffusion du nickel carbonyle gazeux, à la température moyenne de 30° C, et sous la pression atmosphérique, présente, par rapport à celui du liquide, une augmentation des fréquences des liaisons C—O et un abaissement des fréquences des liaisons Ni—C.

Le nickel carbonyle gazeux contenu, sous la pression atmosphérique, dans un tube de pyrex de 40 mm de diamètre a été soumis à l'éclairement d'une lampe à vapeur de mercure Dupeyrat [1] fonctionnant sous une tension continue de 60 V environ et absorbant 20 A.

La lampe (LM) (*fig.* 1) et le tube (T) contenant le nickel carbonyle gazeux sont placés aux foyers d'un miroir cylindrique de section elliptique (ME), de manière à augmenter l'éclairement du gaz. La lampe est refroidie par une circulation d'eau distillée. La ventilation (W) de l'ensemble permet d'obtenir une température ne dépassant pas 30°.

Dans ces conditions, le nickel carbonyle a pu être exposé pendant 150 h environ sans subir de décomposition. La lumière diffusée est diaphragmée à travers deux ouvertures de diamètre 10 mm et distantes de 50 mm; puis elle est réfléchie sur un prisme à réflexion totale (PT), et projetée sur la fente (K) du spectrographe à l'aide de la lentille (L).

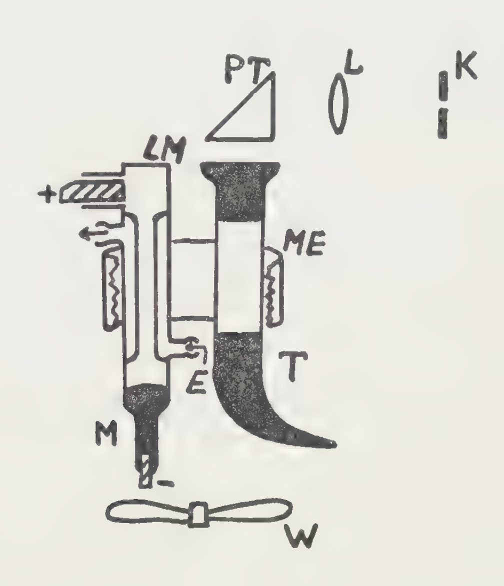
Le spectrographe, très lumineux [2], ouvert à F : 1,9, a une dispersion d'environ 1,4 $cm^{-1}/10^{-2}$ mm au voisinage de la raie 4 359 Å.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant, qui permet de comparer les spectres Raman et infrarouge (de 270 à 2 200 cm^{-1}) du nickel carbonyle gazeux [3], [4].

Spectre Raman de $Ni(CO)_4$ gazeux (fréquences en cm^{-1}).	Spectre infrarouge de $Ni(CO)_4$ gazeux (fréquences en cm^{-1}).	Attributions [notation de Crawford et Cross [5]].
63 ± 1 TF fine	–	$\nu_3(\nu_5)$
69 ± 1 TF fine	–	$\nu_5(\nu_3)$
367,5 ± 1 F fine	Inactive	ν_1
387 ± 2 f	–	$\nu_4 - \nu_3(\nu_5)$
406 ± 1 f fine	–	$\nu_4 - \nu_5(\nu_3)$ ou ν_6
–	422 ± 1 TF	ν_6
462 f très large	459 ± 1 f	ν_4, ν_7
–	539 tf	$\nu_5 + \nu_7$
600 ± 2 f fine	–	$2\nu_9$
2 017 ± 2 tf	2 018 ± 1	$\nu_{C^{12}-O}(E)$
2 056 ± 1 TF	2 057 ± 1	ν_8
2 131 ± 1 m fine	Inactive	ν_2

L'accord entre les deux spectres est très bon. Les bandes très fortes et fines 63 et 69 cm^{-1} sont très distinctes : ce sont ν_3 et ν_5; elles présentent des épaulements à 55 et 77 cm^{-1}.

Les bandes 367,5, 462, 600, 2 056 et 2 131 cm^{-1} sont clairement attribuables à ν_1, ν_4, $2\nu_9$, ν_8 et ν_2 respectivement. Pour cette dernière bande, en effet, l'examen des spectres infrarouges des dérivés gazeux $Ni(CO)_3L$, où L est un substituant (ligand), permet de prévoir la fréquence $2\,133 \pm 2$ cm^{-1}.



Les attributions des bandes 387 et 406 cm^{-1} sont moins faciles à déterminer : ces bandes sont probablement des combinaisons entre ν_4 ou ν_7 et ν_3 ou ν_5. Il est également possible que la bande 406 cm^{-1} soit attribuable à ν_6, bien que la valeur attendue soit 422 cm^{-1}.

Enfin la bande très faible 2 017 cm^{-1} est attribuée [6] à la vibration doublement dégénérée des liaisons C^{12}—O de la molécule $Ni(C^{13}O)(C^{12}O)_3$.

Il apparaît ainsi que les vibrations des liaisons intérieures de la molécule $Ni(CO)_4$, soit l'extension symétrique (A_1), Ni—C (ν_1) et les déformations (E et F_2), OC—Ni—CO (ν_3 et ν_5), ont leur fréquences abaissées par rapport à celles présentées par le liquide : ν_1 passe de 383 à 367,5 cm^{-1}; ν_3 et ν_5 de 71 à 83 cm^{-1} à 63 et 69 cm^{-1}. On observe le phénomène inverse pour les vibrations des liaisons extérieures, soit l'extension symétrique (A_1), C—O (ν_2) et l'extension antisymétrique (F_2), C—O (ν_8) : ν_2 passe de 2 127 à 2 131 cm^{-1}; ν_8 de 2 039 à 2 056 cm^{-1}. Les déformations Ni—C—O (ν_4, ν_7, ν_9) ne sont pas perturbées.

En conclusion, le spectre Raman du nickel carbonyle gazeux se trouve en très bon accord avec son spectre infrarouge déjà connu. Ses caractéristiques dominantes sont l'abaissement très important, environ 15 %, des fréquences de déformation ν_3 et ν_5 par rapport au liquide, et l'abais-

sement d'environ 5 % de la fréquence de vibration symétrique de la liaison nickel-carbone. On peut donc estimer que la constante de force de cette liaison a une valeur plus faible de 5 à 10 %, soit 1,95 mdyn/Å, que celle qu'on calcule (4) d'après la fréquence observée avec le liquide.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) HARRAND, TIERCE et DUPEYRAT, *Revue Universelle des Mines*, 15, 1959, p. 494.

(2) Ce spectrographe a été mis à notre disposition par J. P. Mathieu.

(3) JONES, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2448.

(4) JONES, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1215.

(5) CRAWFORD et CROSS, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 525.

(6) BIGORGNE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 355.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Essai d'interprétation des raies de rotation du spectre de vibration-rotation d'une molécule diatomique perturbée par les atomes d'un gaz étranger.* Note (*) de MM. **Frédéric Schuller** et **Boris Oksengorn**, transmise par M. Jean Lecomte.

On calcule les déplacements des niveaux de rotation d'une molécule diatomique en interaction avec un atome perturbateur. Aux déplacements, correspondant au rotateur rigide gêné, s'ajoute un terme d'interaction de vibration-rotation, qui donne lieu à un déplacement asymétrique, tel qu'il est observé expérimentalement.

Dans une Note récente ([1]) l'un de nous a exposé les mesures faites sur les déplacements des raies de rotation du spectre infrarouge du gaz fluorhydrique en fonction de la densité des gaz étrangers compresseurs, A, Kr, Xe. Ces résultats ont été discutés au moyen de formules, dont nous donnons la démonstration dans la présente Note.

Nous considérons un couple formé par une molécule diatomique et un atome de gaz rare. Suivant un calcul déjà utilisé ([2]), le potentiel d'interaction est alors donné par

$$\mathcal{U} = \mathrm{E} + (2\mathrm{E}^{\mathrm{II}} + \gamma\,\mathrm{E}^{\mathrm{I}})\frac{x^2}{2}, \tag{1}$$

où E^{I} et E^{II} représentent les dérivées première et seconde de l'énergie d'interaction E par rapport à la distance internucléaire de la molécule diatomique; x est la coordonnée de vibration mesurée à partir de la nouvelle position d'équilibre de la molécule perturbée, et γ la constante d'anharmonicité. Les grandeurs E, E^{I} et E^{II} étant des fonctions de l'angle θ formé par l'axe de la molécule diatomique et l'axe joignant le centre de la molécule avec le perturbateur supposé sphérique, nous utilisons les deux premiers termes du développement de Fourier de ces fonctions

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} \mathrm{E}\,(\theta) &= \frac{a_0^0}{2} + a_1^0\cos 2\theta,\\ \mathrm{E}^{\mathrm{I}}(\theta) &= \frac{a_0^{\mathrm{I}}}{2} + a_1^{\mathrm{I}}\cos 2\theta,\\ \mathrm{E}^{\mathrm{II}}(\theta) &= \frac{a_0^{\mathrm{II}}}{2} + a_1^{\mathrm{II}}\cos 2\theta. \end{aligned}\right.$$

On peut montrer, qu'à l'approximation zéro, le potentiel d'interaction se réduit au potentiel moyen donné par la formule (1) pour $\theta = \pi/4$. Ce potentiel donne lieu à un déplacement de la fréquence de vibration égale à

$$\Delta\nu = \frac{1}{8\pi^2 m\nu}\left[2\mathrm{E}^{\mathrm{II}}\left(\frac{\pi}{4}\right) + \gamma\,\mathrm{E}^{\mathrm{I}}\left(\frac{\pi}{4}\right)\right]. \tag{3}$$

Pour tenir compte de la rotation, nous faisons un calcul de perturbation en utilisant le potentiel

$$(4)\qquad \mathcal{U}' = \mathrm{E}(0) - \mathrm{E}\left(\frac{\pi}{4}\right) + \left\{ 2\left[\mathrm{E}^{\mathrm{II}}(0) - \mathrm{E}^{\mathrm{II}}\left(\frac{\pi}{4}\right)\right] + \gamma\left[\mathrm{E}^{\mathrm{I}}(0) - \mathrm{E}^{\mathrm{I}}\left(\frac{\pi}{4}\right)\right]\right\}\frac{x^2}{2}$$

dont l'élément de matrice pris avec les fonctions d'onde du vibrateur rotateur libre nous donne au premier ordre le déplacement des niveaux d'énergie de rotation. Cet élément de matrice s'écrit en adoptant les notations habituelles :

$$(5)\qquad \langle \mathcal{U}' \rangle = \left\{ a_1^0 + \frac{h}{8\pi^2 m\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right)(2a_1^{\mathrm{II}} + \gamma a_1^{\mathrm{I}})\right\} \frac{4\mathrm{M}^2 - 1}{(2\mathrm{J} - 1)(2\mathrm{J} + 3)},$$

J et M étant les nombres quantiques de rotation.

Dans cette équation le premier terme représente la perturbation du niveau d'énergie d'un rotateur rigide [rotateur gêné ([3]), ([4]), ([5])], et le deuxième est un terme d'interaction entre la vibration et la rotation.

On obtient les déplacements des raies de rotation en écrivant la différence des énergies données par l'équation (5) entre deux états (J′, M′) et (J, M), et en effectuant la sommation pondérée sur les valeurs M′ et M, compte tenu des règles de sélection. On doit y ajouter ensuite le déplacement donné par (3) qui ne dépend pas de l'état de rotation. On aboutit ainsi à :

branche R :

$$(6)\qquad (\Delta\nu)_{\mathrm{J}\to\mathrm{J}'} = -\frac{a_1^0}{3h}\left[1 - \frac{4\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)+5}{(2\mathrm{J}+1)(2\mathrm{J}+5)}\right] - \frac{1}{16\pi^2 m\nu}(2a_1^{\mathrm{II}} + \gamma a_1^{\mathrm{I}})\left[\frac{1}{3} - \frac{4\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)+5}{(2\mathrm{J}+1)(2\mathrm{J}+5)}\right] + \frac{1}{8\pi^2 m\nu}\left(a_0^{\mathrm{II}} + \gamma\frac{a_0^{\mathrm{I}}}{2}\right) \quad (\mathrm{s}^{-1});$$

branche P :

$$(\Delta\nu)_{\mathrm{J}'\to\mathrm{J}} = \frac{a_1^0}{3h}\left[1 - \frac{4\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)+5}{(2\mathrm{J}+1)(2\mathrm{J}+5)}\right] - \frac{1}{16\pi^2 m\nu}(2a_1^{\mathrm{II}} + \gamma a_1^{\mathrm{I}})\left[-1 + \frac{4\mathrm{J}(\mathrm{J}+1)+5}{3(2\mathrm{J}+1)(2\mathrm{J}+5)}\right] + \frac{1}{8\pi^2 m\nu}\left(a_0^{\mathrm{II}} + \gamma\frac{a_0^{\mathrm{I}}}{2}\right) \quad (\mathrm{s}^{-1}).$$

Notons que le calcul de perturbation qui a conduit à ces formules n'est pas valable pour le niveau $\mathrm{J} = 0$; ces formules ne s'appliquent donc pas aux raies R_0 et P_1.

Pour que ces formules puissent rendre compte des faits expérimentaux ([1]), il est nécessaire que le deuxième terme des équations (6) et (7) soit important devant le premier, car ce terme donne un déplacement vers le « rouge » dans les deux branches, alors que le premier donne un déplacement de même grandeur mais de sens opposé dans les branches P et R.

On sait que les interactions dipôle-dipôle induit sont faibles, et nous avons constaté que le potentiel de London, tel qu'il a été obtenu précédemment à

l'aide d'un modèle relativement simple, pour le calcul du déplacement de la fréquence de vibration (branche Q induite) de la molécule FH perturbée par des gaz rares ([2]), ([6]), ne rend pas compte des faits expérimentaux discutés ici. En effet, en utilisant ces données on trouve les valeurs suivantes :

$$(8)\qquad \text{FH-A}: \quad \frac{a_1^{\text{II}}}{3h} = 0{,}07\ \text{cm}^{-1}.\text{Am}^{-1}, \qquad \frac{2a_1^{\text{II}} + \gamma a_1^{\text{I}}}{16\pi^2 m\nu} = 0{,}003\ \text{cm}^{-1}.\text{Am}^{-1}.$$

Donc, pour que les formules (6) et (7) rendent compte quantitativement des déplacements observés, on doit admettre que la dépendance angulaire des dérivées E^{I} et E^{II} est plus importante que celle de l'énergie E elle-même. Un calcul plus détaillé de la dépendance angulaire des dérivées de l'énergie d'interaction par rapport à la distance internucléaire de la molécule perturbée, paraît donc désirable.

Ce résultat est intéressant parce que, pour un rotateur rigide, même le calcul rigoureux donnerait toujours un déplacement symétrique des branches P et R, alors que les résultats expérimentaux contredisent cette conclusion. Il semble donc que l'interaction rotation-vibration, en présence d'un potentiel perturbateur, joue un rôle déterminant.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) B. Oksengorn et B. Vodar, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 361.

([2]) F. Schuller et L. Galatry, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1974; F. Schuller, L. Galatry et B. Vodar, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2194.

([3]) L. Pauling, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 430.

([4]) Stern, *Proc. Roy. Soc. London*, A 130, 1931, p. 551.

([5]) Meixner, *Sphäroidfunktionen*, Springer Verlag, Berlin, 1954.

([6]) B. Oksengorn, F. Schuller et B. Vodar, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1016.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude théorique des paramètres de triple diffusion et de dépolarisation dans les collisions élastiques proton-noyau.* Note (*) de M. **Philippe Loncke**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les paramètres D, A, R de Wolfenstein sont calculés dans des diffusions élastiques proton-noyau à des énergies de 156 et 310 MeV. Nous limitant à de petits angles où approximation «impulsion» est valable, nous montrerons, comme on l'a déjà fait pour la polarisation ([1]), que D, A et R sont indépendants du spin du noyau-cible. L'accord est bon avec les résultats expérimentaux.

Dans une triple diffusion nucléon-noyau, nous nous intéresserons particulièrement à la deuxième. Nous indicerons « 2 » les grandeurs s'y rapportant.

Soient les vecteurs unitaires $\vec{k}_2$ et $\vec{k}'_2$ respectivement colinéaires aux moments initiaux et finaux dans le laboratoire, $\vec{n}_2 = \vec{k}_2 \wedge \vec{k}'_2 / |\vec{k}_2 \wedge \vec{k}'_2|$ normale au plan de deuxième diffusion, et $\vec{s}_2 = \vec{n}_2 \wedge \vec{k}'_2$; soit $\vec{P}_2 = P_2 \vec{n}_2$ la puissance polarisante, polarisation obtenue sur le deuxième diffuseur si le faisceau initial de protons n'était pas polarisé. I_{02} est la section efficace correspondante. Soit M la matrice de transition nucléon-noyau ([1]).

De ces données, Wolfenstein ([2]) définit les paramètres dits de dépolarisation et de triple diffusion D, A et R. Si J est le spin du noyau-cible, on peut les écrire :

$$(1)\qquad I_{02} D = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}\left[M(\vec{\sigma}.\vec{n}_2) M^+ (\vec{\sigma}.\vec{n}_2)\right],$$

$$(2)\qquad I_{02} R = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}\left[M(\vec{\sigma}.\vec{n}_2 \wedge \vec{k}_2) M^+ (\vec{\sigma}.\vec{s}_2)\right],$$

$$(3)\qquad I_{02} A = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}\left[M(\vec{\sigma}.\vec{k}_2) M^+ (\vec{\sigma}.\vec{s}_2)\right].$$

De même :

$$(4)\qquad I_{02} = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}[MM^+],$$

$$(5)\qquad I_{02} P_2 = \frac{1}{2(2J+1)} \operatorname{tr}\left[MM^+(\vec{\sigma}.\vec{n}_2)\right].$$

L'approximation «impulsion» ([3]), ([4]), permet d'exprimer M en fonction de M_{0i}, matrice de transition nucléon-nucléon, les indices o et i se rapportant respectivement au proton incident et au $i^{\text{ième}}$ nucléon du noyau-cible ($i = 1$ à N). On trouve ([1])

$$(6)\qquad M = \frac{2N^2}{N+1} \langle \alpha; J, J_3; T, T_3 | e^{-i\vec{q}.\vec{r}_i} M_{0i} | T, T_3; J, J_3; \alpha \rangle,$$

$| T, T_3; J, J_3; \alpha \rangle$ est le vecteur d'état du noyau dans son état fondamental. J est le moment angulaire total du noyau-cible, J_3 la composante magnétique; T et T_3 sont les nombres quantiques correspondants dans l'espace

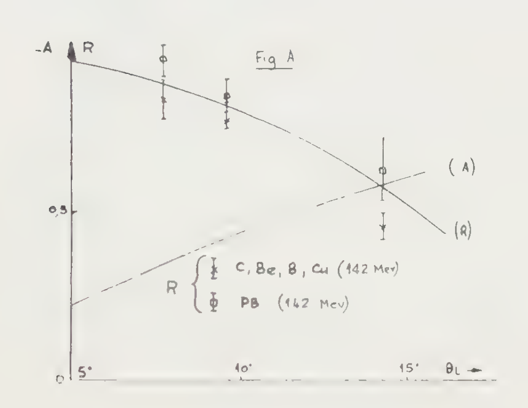
du spin isotopique; α représente les autres nombres quantiques initiaux et finaux. M_{0i} peut s'écrire

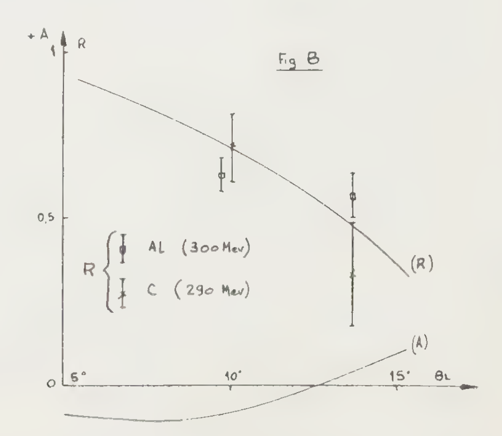
$$\text{(7)}\qquad M_{0i} = A + B(\vec{\sigma}_0.\vec{n})(\vec{\sigma}_i.\vec{n}) + C(\vec{\sigma}_0 + \vec{\sigma}_i).\vec{n} + E(\vec{\sigma}_0.\vec{q})(\vec{\sigma}_i.\vec{q}) + F(\vec{\sigma}_0.\vec{p})(\vec{\sigma}_i.\vec{p}),$$

avec

$$\text{(8)}\qquad \vec{q} = \frac{\vec{k}'_0 - \vec{k}_0}{|\vec{k}'_0 - \vec{k}_0|}, \qquad \vec{n} = \frac{\vec{k}_0 \wedge \vec{k}'_0}{|\vec{k}_0 \wedge \vec{k}'_0|}, \qquad \vec{p} = \vec{q} \wedge \vec{n};$$

$\vec{k}_0$ et $\vec{k}'_0$ étant proportionnels aux moments initiaux et finaux des nucléons o et i dans leur centre de masse. On admettra que les coefficients A, ..., F de M_{0i} ne dépendent principalement que du transfert de moment $\vec{q}$ au voisinage d'une couche isoénergétique.





Nous allons appliquer l'équation (6) à un noyau donné quelconque. Nous sommes conduits à effectuer des moyennes sur le spin et le spin isotopique de ce noyau ([4]). Ceci n'est strictement vrai que pour les noyaux pair-pair dont le nombre de protons est égal au nombre de neutrons ou de façon approchée pour les noyaux légers voisins. Alors (6) s'écrit, avec les notations de ([4]) :

$$\text{(9)}\qquad M = \frac{2N^2}{N+1} F_{00}(\vec{q})[\bar{A}(\vec{q}) + \bar{C}(\vec{q})\vec{\sigma}_0.\vec{n}],$$

avec

$$\text{(10)}\qquad \bar{A}(\vec{q}) = \frac{1}{4}(3A_1 + A_0) \qquad \text{et} \qquad \bar{C}(\vec{q}) = \frac{1}{4}(3C_1 + C_0),$$

A_1 et C_1 sont les coefficients de M_{0i} relatifs à l'état triplet de spin isotopique, A_0 et C_0 relatifs à l'état singulet. $F_{00}(\vec{q})$ est un facteur de forme nucléaire.

On applique (3) aux équations (1) à (5) :

$$\text{(11)}\qquad D = 1,$$

$$\text{(12)}\qquad R = \frac{(|\bar{A}|^2) - |\bar{C}|^2)\cos\theta_L - i(\bar{A}\,\bar{C}^* - \bar{C}\,\bar{A}^*)\sin\theta_L}{|\bar{A}|^2 + |\bar{C}|^2},$$

$$(13)\qquad A = -\frac{(|\bar{A}|^2 - |\bar{C}|^2)\sin\theta_L + i(\bar{A}\bar{C}^* - \bar{C}\bar{A}^*)\cos\theta_L}{|\bar{A}|^2 + |\bar{C}|^2}.$$

θ_L est l'angle de diffusion dans le laboratoire.

Il est remarquable de noter que, le facteur de forme s'éliminant dans les expressions (11), (12), (13), celles-ci à l'approximation faite, sont valables pour n'importe quel noyau léger, indépendamment de son spin.

Les valeurs numériques de $\bar{A}(\vec{q})$ et de $\bar{C}(\vec{q})$ sont prises dans ([4]) où l'on n'a pas tenu compte des corrections coulombiennes.

Nos valeurs de R à 156 MeV sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues à Harwell ([5]) pour des diffusions de protons sur divers noyaux à 142 MeV. De façon approchée, nous avons tenu compte de la différence d'énergie 156-142 MeV (*fig.* A). De même, les valeurs de R théoriques à 310 MeV sont comparées aux R expérimentaux ([6]) pour proton-C et proton-Al (*fig.* B).

L'expérience confirme que D et R sont indépendants du spin du noyau-cible [comme D ([6])] pourvu que ce dernier ne soit pas trop lourd. On voit, en effet, qu'à 156 MeV, les résultats théoriques sont bons pour le bore (de spin 3) et pour le carbone (de spin 0), qu'à 310 MeV ils sont bons pour le carbone et l'aluminium. Un désaccord subsiste pour le plomb à 156 MeV. Dans ce dernier cas, l'approximation « impulsion » n'est plus tout à fait correcte et nécessite des corrections importantes qu'on n'a pas faites ici. D'autres phénomènes peuvent également y intervenir d'une manière sensible : contributions coulombiennes et de spin isotopique.

Le paramètre β défini dans ([1]) est calculé et comparé aux valeurs expérimentales de ([5]). Dans ([5]) deux séries de valeurs de β ($\beta > 0$ et $\beta < 0$) ont été trouvées en excellent accord avec les β théoriques obtenus à partir du R théorique. Le signe de A, à 156 MeV, permet d'affirmer que seules les valeurs $\beta < 0$ sont acceptables.

θ_L.	β théorique.	$\beta < 0$.	$\beta > 0$.
5°	— 8°20′	–	–
8	— 13°20′	-10^{+9}_{-18}	26^{+9}_{-18}
10	— 18°40′	-16^{+5}_{-6}	36^{+5}_{-6}
15	— 34° 10′	— 38 ± 3°30′	68 ± 3°30′

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) L. Wolfenstein, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 947; *Ann. Rev. of nucl. sc.*, 6, 1956, p. 43; R. Oehme, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 147.

([2]) L. Wolfenstein, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1654.

([3]) G. Chew et M. Goldberger, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 778.

([4]) A. Kerman, H. Mc Manus et R. Thaler, *Ann. Phys.*, 8, 1959, p. 551.

([5]) L. Birds, D. N. Edwards, B. Rose, A. E. Taylor et E. Wood, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 329.

([6]) O. Chamberlain, E. Segre, R. Tripp, G. Wiegand et T. Ypsilantis, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1659.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du bromure de propargyl-aluminium sur les quinones et sur l'anthrone.* Note (*) de MM. **Romuald Skowronski** et **Wladyslav Chodkiewicz**, transmise par M. Marcel Delépine.

La réaction du bromure de propargyl-aluminium sur le benzile et la phénanthrènequinone s'arrête à une monocondensation, alors que l'acénaphtènequinone et l'anthraquinone fournissent les diquinols correspondants. L'action de ce même réactif sur l'anthrone donne l'ol attendu dont la déshydratation mène au propargyl-9 anthracène. L'isomérisation de ce dernier par les bases est signalée.

Le bromure de propargyl-aluminium est devenu un réactif très utilisé depuis les travaux de M. Gaudemar [1]; il nous a paru intéressant d'en étudier la condensation avec les quinones. Ce travail dont nous présentons les premiers résultats fait suite aux recherches que nous avons précédemment effectuées sur la chimie des quinones en série acétylénique [2] à [6].

Nous avons constaté que le bromure de propargyl-aluminium réagit sur l'acénaphtène-quinone et sur l'anthraquinone pour former les diquinols (I) (Rdt 85 %, F 176°) et (II) (Rdt 35 %, F 164°) respectivement. Par contre, la phénanthrènequinone conduit au monoquinol (III) (Rdt 86 %, F 95°) quelles que soient les proportions des réactifs utilisés. Il en est de même du benzile, dont la structure s'apparente à celle des orthoquinones, qui ne forme que le cétol (IV) (Rdt 72 %, F 101°).

Toutes ces condensations ont été faites en solution tétrahydrofurannique, vers — 30°.

Nous avons particulièrement étudié le cas de l'anthraquinone qui s'est en réalité révélé complexe, les résultats obtenus dépendant notablement des conditions opératoires. Le produit principal de la réaction est le diquinol (II) (F 164°) également isolé dans le laboratoire du Professeur Prévost [7] et auquel il paraîtrait vraisemblable d'attribuer une structure cis. La seconde substance (F 211°) pourrait être le diquinol trans correspondant. Enfin l'analyse d'un troisième composé laisse à penser qu'il s'agit d'un produit (F 143°) formé aux dépens des diquinols (II)

précédents cis ou trans par monodéshydratation. L'étude de ce système est actuellement en cours.

La complexité des résultats précédents nous a conduits à examiner la condensation du bromure de propargyl-aluminium avec l'anthrone; cas plus simple puisqu'il ne met en jeu qu'une seule fonction carbonyle. Nous avons rapidement constaté que les produits formés dépendent beaucoup des conditions réactionnelles et, en particulier, du solvant mis en œuvre. Dans le tétrahydrofuranne solvant basique, la réaction s'arrête à l'ol (V) (Rdt % 91, F 85°) alors que dans l'éther, dont la basicité est plus faible, elle peut aller jusqu'au propargyl-9 anthracène (VI) (Rdt 81 %, F 124°) par déshydratation spontanée. Nous avons par ailleurs constaté que la déshydratation acide de l'ol (V) fournit avec d'excellents rendements ce même hydrocarbure (VI) (pureté par dosage de l'hydrogène acétylénique : 98 %).

La condensation du propargyl-anthracène (VI) avec la benzophénone par la méthode magnésienne conduit à l'alcool (VII) (Rdt 90 %, F 167°). Par double décomposition avec les dérivés bromés acétyléniques selon la méthode de Chodkiewicz [8] il est possible d'atteindre les diacétyléniques (VIII) dont nous avons groupé quelques représentants dans le tableau ci-dessous.

	Diacétyléniques (VIII).	
R.	Rdt (%).	F (°C).
$(C_6H_5)_2C(OH)$—	84	142
C_6H_5—	80	173
$C_{14}H_9$—CH_2— (*)	98	353

(*) = $C_{14}H_9$, anthranyl-9.

L'action des bases (potasse, éthylates alcalins, etc.) transforme très facilement le carbure (VI), par prototropie, en une substance isomère

(Rdt 98 %, F 130°) pour laquelle il est possible d'hésiter entre les formules acétylénique substituée (IX *a*) et allénique (IX *b*). En vue d'une identification par voie chimique, la spectrographie infrarouge ne nous ayant permis aucune conclusion, nous avons condensé le magnésien du propyne sur l'anthrone puis déshydraté l'ol intermédiaire qui se forme en traces. Par chromatographie nous avons pu isoler avec un rendement très faible (1,5 %) la même substance que celle obtenue par transposition du carbure (VI) (points de fusion identiques, spectres infrarouge et ultraviolet semblables).

Ces considérations nous incitent à penser que le produit obtenu a bien la structure acétylénique substitué (IX *a*).

Nous avons constaté que les alcools (VII) et (VIII) [$R=(C_6H_5)_2C(OH)—$] se prêtent à des transpositions semblables en milieu basique. Nous poursuivons actuellement cette étude.

(*) Séance du 11 juillet 1960.
(1) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, 13, 1956, p. 161.
(2) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2061.
(3) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2383.
(4) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 116.
(5) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 259.
(6) R. SKOWRONSKI, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 552.
(7) Mme L. MIGINIAC, Communication privée.
(8) W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 821.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation d'esters amidés de l'acide orthophosphorique.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Mohamed Sélim** et **Thuong Nguyen Thanh**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les halogénures d'alcoyle réagissent sur les sels de tétraméthylammonium des monoesters phosphoramidés ou des phosphorodiamides pour conduire aux diesters phosphoramidés asymétriques ou aux monoesters phosphorodiamidés.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué une méthode de préparation de sels de tétraméthylammonium de monoesters phosphoramidés (I) et de phosphorodiamides (II).

Dans cette Note nous décrivons la préparation de diesters phosphoramidés (III) et de monoesters phosphorodiamidés (IV)

$$\underset{\text{(I)}}{(CH_3)_4NOP(=O)\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NRR\end{matrix}} \qquad \underset{\text{(II)}}{(CH_3)_4NOP(=O)(NRR')_2} \qquad \underset{\text{(III)}}{R'''OP(=O)\begin{matrix}\diagup OR''\\ \diagdown NRR'\end{matrix}} \qquad \underset{\text{(IV)}}{ROP(=O)(NR'R'')_2}$$

1. *Diesters phosphoramidés* (III). — Ces substances s'obtiennent par action d'un halogénure d'alcoyle, de préférence le bromure, sur le sel de tétraméthylammonium d'un monoester méthylique phosphoramidé (I). La réaction s'effectue en milieu éthanol anhydre à 95° en tube scellé, selon l'équation

$$\underset{\text{(I)}}{(CH_3)_4NOP(=O)\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NRR'\end{matrix}} + BrR'' \rightarrow \underset{\text{(III)}}{R''OP(=O)\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown NRR'\end{matrix}}$$

Le bromure de tétraméthylammonium insoluble dans l'alcool se sépare et le diester phosphoramidé passe en solution.

Le tableau A donne quelques constantes des produits nouveaux ainsi obtenus.

TABLEAU A.

$(CH_3O)R''OPONRR'$.

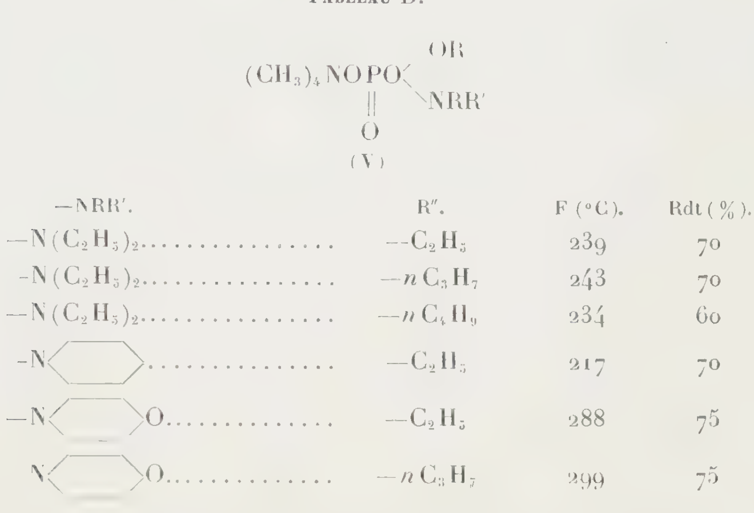
(III)

—NRR'.	R''.	É (°C/mm).	n_D^{25}.	Rdt (%).
$-N(C_2H_5)_2$	$-C_2H_5$	59-60/1	1,4214	75
$-N(C_2H_5)_2$	$-nC_3H_7$	64/0,6	1,4242	70
$-N(C_2H_5)_2$	$-nC_4H_9$	72/0,5	1,4269	72
$-N(C_2H_5)_2$	$-CH_2-C_6H_5$	114/0,6	1,4867	50
—N⟨ ⟩	$-C_2H_5$	79/0,1	1,4495	65
—N⟨ ⟩O	$-C_2H_5$	81/0,1	1,449	50
—N⟨ ⟩O	$-nC_3H_7$	96/0,1	1,45	50

Les diesters de phosphoramides possédant encore un groupement « méthyle » réagissent sur la triméthylamine vers 100° en tube scellé en milieu acétonique pour donner le sel de tétraméthylammonium correspondant (V).

Le tableau B donne quelques constantes des produits nouveaux ainsi obtenus.

TABLEAU B.



$$(CH_3)_4NOPO\left\langle\begin{matrix}OR \\ NRR'\end{matrix}\right. \quad (P=O)$$

(V)

—NRR'.	R".	F (°C).	Rdt (%).
$—N(C_2H_5)_2$	$—C_2H_5$	239	70
$—N(C_2H_5)_2$	$—n\,C_3H_7$	243	70
$—N(C_2H_5)_2$	$—n\,C_4H_9$	234	60
—N〈 〉...............	$—C_2H_5$	217	70
—N〈 〉O.............	$—C_2H_5$	288	75
N〈 〉O.............	$—n\,C_3H_7$	299	75

Ces sels (IV) peuvent à leur tour réagir sur un bromure d'alcoyle pour conduire aux diesters de phosphoramide (III). C'est ainsi qu'on a préparé l'*o*-éthyl *o*-propylpipéridinophosphoramide ($É_{0,05}$ 82°; n_D^{25} 1,446) avec un rendement de 60 % à partir du sel de tétraméthylammonium de l'*o*-éthylpipéridinophosphoramide et du bromure de propyle. Ces sels de tétraméthylammonium (V) jouissent d'une propriété assez remarquable. En effet, si l'on fait passer une solution aqueuse d'un tel sel sur une résine échangeuse de cations, par exemple du type Amberlite IR 120, à raison de 3 g de résine pour 0,001 mol de substance, on obtient au sortir de la colonne une solution aqueuse d'acide monoalcoylphosphorique rigoureusement pur. Ce résultat est dû à l'acidolabilité des monoesters de l'acide amidophosphorique : l'amine rapidement libérée est totalement retenue par la résine.

Cette réaction constitue une bonne méthode de préparation des monoesters alcoylés de l'acide orthophosphorique.

2. *Monoesters phosphorodiamidés* (IV). — Comme dans le cas des diesters phosphorodiamidés, les monoesters méthyliques de phosphorodiamides donnent, avec la triméthylamine, un sel de tétraméthylammonium qui, par réaction de double décomposition avec un bromure d'alcoyle, donne l'ester alcoylphosphorodiamidé. C'est ainsi que nous avons préparé l'ester éthylique du dimorpholinophosphoramide ($É_{0,01}$ 90°) par action du bromure d'éthyle sur le dimorpholinophosphate de tétraméthylammonium.

Ces nouveaux exemples montrent le caractère de généralité de la réaction

$$\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!-\!ON(CH_3)_4 + RX \rightarrow \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!-\!OR + XN(CH_3)_4$$

dont nous signalerons prochainement d'autres possibilités.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

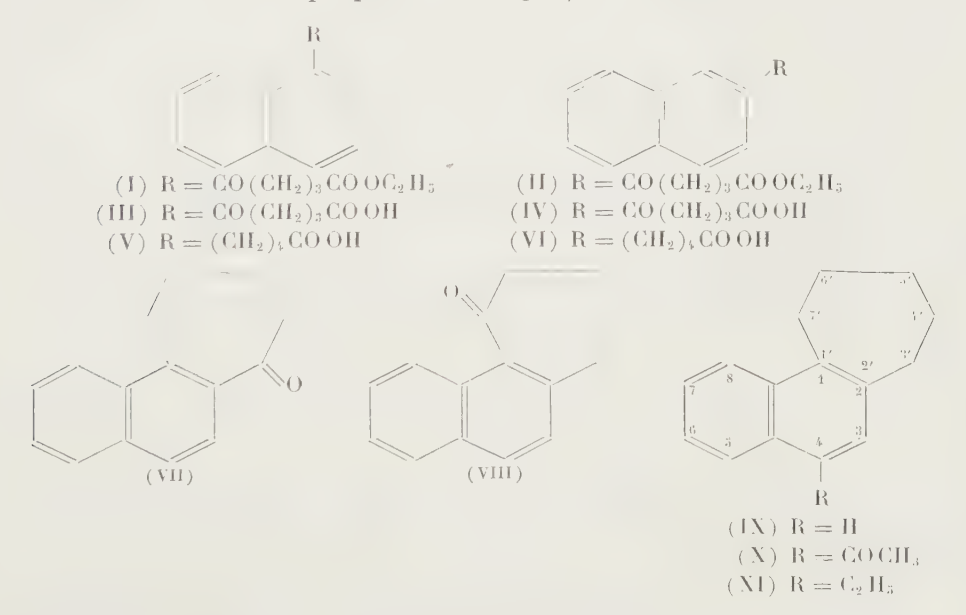
(1) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Sélim et Thuong Nguyen Thanh, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1240.

(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude du naphto-1,2, 1',2' cyclo-heptène.* Note (*) de MM. **Robert Legros** et **Paul Cagniant**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont effectué la synthèse du naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène à partir du naphtalène et du chlorure-ester glutarique. La substitution de cet hydrocarbure, au moyen de la réaction de Friedel-Crafts, a été étudiée; elle n'est pas univoque mais se fait de façon prépondérante en position 4. Ce fait a été prouvé par synthèse de l'éthyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène.

La condensation du naphtalène avec le chlorure-ester éthylique glutarique au moyen de Cl_3Al et en solution dans le CS_2 nous a donné le mélange des deux esters γ-(naphtoyl-1) et γ-(naphtoyl-2) butyrique (I) et (II). La structure de ces deux esters a été établie par action du même chlorure-ester glutarique avec le di-(naphtyl-1) cadmium et le di-(naphtyl-2) cadmium. Les acides cétoniques correspondants (III) et (IV) ont été réduits au moyen de la méthode de Wolff-Kishner-Minlon en les acides δ-(naphtyl-1) et δ-(naphtyl-2) valériques (V) et (VI). La cyclisation de ces deux acides au moyen de la technique de Gilmore et Horton [1] à l'acide polyphosphorique nous a conduits aux cétones cycliques attendues : naphto-1.2, 1'.2' cycloheptènone-3' (VII) et naphto-1.2, 1'.2' cyclo-hepténone-7' (VIII). La réduction de ces cétones cycliques donne l'hydrocarbure tricyclique attendu (IX), qui a été condensé avec le chlorure d'acétyle au moyen de Cl_3Al et en solution dans le CS_2; cette réaction nous a donné dans la proportion de 98 % environ une cétone cristal-



lisée F 98° à laquelle nous avons attribuée la formule (X) de l'acétyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène. La réduction de cette cétone au moyen

de la technique de Wolff-Kishner-Minlon nous a donné l'hydrocarbure (XI) : l'éthyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène, F 62°. Pour vérifier ce fait nous avons effectué la synthèse de l'hydrocarbure (XI) à partir de l'éthyl-1 naphtalène, que nous avons condensé avec le chlorure-ester glutarique, l'ester γ-(éthyl-4 naphtoyl-1) butyrique obtenu (XII) a été saponifié en l'acide cétonique correspondant (XIII) et celui-ci réduit en l'acide δ-(éthyl-4 naphtyl-1) valérique (XIV). La cyclisation de ce dernier acide au moyen de l'acide polyphosphorique, nous a donné l'éthyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cyclohepténone-3' (XV) facilement réduite en l'éthyl-4 naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène (XI), F 62°.

R

C_2H_5

(XII) $R = CO(CH_2)_3COOC_2H_5$
(XIII) $R = CO(CH_2)_3COOH$
(XIV) $R = (CH_2)_4COOH$

O

C_2H_5

(XV)

$COCH_3$

(XVI)

Pour conclure, nous pouvons dire que le naphto-1.2, 1'.2' cycloheptène se comporte vis-à-vis de la réaction de Friedel-Crafts, comme son homologue inférieur le tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène, dont l'acétylation donne dans des conditions analogues la cétone (acétyl-9 tétrahydro-1.2.3.4) phénanthrène (XVI) [2].

Description des composés nouveaux obtenus :

(I) $C_{17}H_{18}O_3$, É 177°, huile visqueuse, d_4^{18} 1,1353, n_D^{16} 1,5776; *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{23}H_{22}O_7N_4$ cristaux rouge orangé (alcool), F 130°.

(III) Acide cétonique correspondant $C_{15}H_{14}O_3$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 64°.

(V) Acide δ-(*naphtyl*-1) *valérique* $C_{15}H_{16}O_2$, $É_5$ 201°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 86°,5. *Amide* $C_{15}H_{17}ON$, paillettes incolores (benzène), F 124,5-125°.

(II) $C_{17}H_{18}O_3$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 65°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{23}H_{22}O_7N_4$, cristaux rouge orangé (alcool), F_{inst} 218°.

(IV) Acide cétonique $C_{15}H_{14}O_3$, cristaux incolores (benzène), F 125,5-126°,5.

(VI) Acide δ-(*naphtyl*-2) *valérique* $C_{15}H_{16}O_2$, $É_7$ 210-212°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 78°. *Amide* $C_{15}H_{17}ON$, paillettes incolores (benzène), F 137°.

(VII) *Naphto*-1.2, 1'.2' *cyclohepténone*-3' $C_{15}H_{14}O$, $É_3$ 170-171°, huile jaune très visqueuse ne cristallisant pas après plusieurs mois à la glacière, d_4^{22} 1,1522, $n_D^{18,6}$ 1,647. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{21}H_{18}O_5N_4$, cristaux

rouges (alcool), F_{inst} 238°. *Semicarbazone* $C_{16}H_{17}ON_3$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 271°. *Oxime* $C_{15}H_{15}ON$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F_{inst} 173°.

(VIII) *Naphto*-1.2, 1'.2' *cyclohepténone*-7' $C_{15}H_{14}O$, $É_8$ 183-185°, huile jaune très visqueuse ne cristallisant pas. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{21}H_{18}O_5N_4$, cristaux rouge orangé (alcool), F_{inst} 202°. *Semicarbazone* $C_{16}H_{17}ON_3$, cristaux incolores (alcool), F_{inst} 241°.

(IX) *Naphto*-1.2, 1'.2' *cycloheptène* $C_{15}H_{16}$, $É_{18,5}$ 190°, huile incolore, d_4^{22} 1,0624, $n_D^{21,2}$ 1,621 cristallisant peu à peu, paillettes incolores (alcool), F 35°,5 (cet hydrocarbure a déjà été obtenu par une autre méthode, F 41°) ([3]). *Picrate* $C_{21}H_{19}O_7N_3$, cristaux orangés (alcool absolu), F 103° [la bibliographie indique F 102 ([3])]; composé complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{28}H_{21}O_7N_3$, cristaux orangés (alcool absolu), F 91°.

(X) *Acétyl-4 naphto*-1.2, 1'.2' *cycloheptène* $C_{17}H_{18}O$, $É_{12}$ 224°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 98°. *Dinitro*-2,4 *phénylhydrazone* $C_{23}H_{22}O_5N_4$, cristaux rouge brique (alcool), F 163°.

(XI) *Éthyl-4 naphto*-1.2, 1'.2' *cycloheptène* $C_{17}H_{20}$, $É_{12}$ 190°, huile incolore cristallisant peu à peu, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 62°; composé complexe avec la trinitro-2.4.7, fluorénone $C_{30}H_{25}O_7N_3$, cristaux rouges (alcool absolu), F 100°.

(XII) $C_{19}H_{22}O_3$, $É_3$ 212°, huile jaune très visqueuse, $n_D^{27,6}$ 1,578.

(XIII) Acide cétonique correspondant $C_{17}H_{18}O_3$, cristaux incolores (benzène), F 99,5-100°,5.

(XIV) *Acide* δ-(*éthyl-4 naphtyl*-1) *valérique*, $É_3$ 210°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 122°.

(XV) $C_{17}H_{18}O$, $É_{17}$ 230°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 90°. *Dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* $C_{23}H_{22}O_5N_4$, cristaux orangés (alcool), F_{inst} 224°,5.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) R. C. Gilmore et J. R. et W. J. Horton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1411.
([2]) W. E. Bachmann et M. W. Cronyn, *J. Org. Chem.*, 8, 1943, p. 458.
([3]) H. Christol, R. Jacquier et M. Mousseron, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 248.

(*Laboratoire des Hydrocarbures, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action de l'α-bromocamphre sur le phosphite diéthylique sodé.* Note de MM. **Marcel de Botton** et **Georges Quesnel**, transmise par M. Marcel Delépine.

Nous avons étudié la réaction de l'α-bromocamphre sur le phosphite diéthylique sodé. Le composé résultant est le phosphate de la forme énolique du camphre dont l'hydrolyse conduit au camphre et à l'acide phosphorique.

Les phosphites dialcoyliques sodés réagissent sur les dérivés halogénés pour donner des phosphonates suivant la réaction, connue sous le nom de Michaelis-Becker-Arbuzov [1] :

$$R'X + Na-P(\to O)(OR)(OR) \rightarrow XNa + R'-P(\to O)(OR)(OR)$$

Nous avons voulu en étudier le mécanisme dans le cas de la réaction de l'α-bromocamphre sur le phosphite diéthylique sodé, et suivre la vitesse de réaction, au moyen de mesures polarimétriques.

Le camphre utilisé pour la préparation du dérivé bromé de départ présentait les constantes suivantes : F 176°; $[\alpha]_{578} + 46°,4$ (éthanol, c : 5 %), dispersion D^{436}_{578} 2,85.

Les constantes du bromocamphre obtenu étaient : F 76°; $[\alpha]_{578} + 140°,8$ (éthanol, c : 5 %); D^{436}_{578} 2,39.

Le phosphite diéthylique a été redistillé au moment de l'emploi et la sodation a été faite, par la méthode classique [2], dans le ballon réactionnel. Le solvant choisi est l'éther anhydre, plus volatil que le toluène ou la diméthylformamide, laquelle de plus n'est pas inerte au cours de la réaction.

Suivant B. A. Arbuzov et V. S. Vinogradova [3], on devait obtenir l'α-camphophosphonate diéthylique avec un rendement d'environ 60 %.

$$(\text{camphre}{=}O,\ -Br) + Na-P(\to O)(OC_2H_5)(OC_2H_5) \rightarrow NaBr + (\text{camphre}{=}O,\ -P(\to O)(OC_2H_5)(OC_2H_5))$$

Ce composé, par hydrolyse, devait produire l'acide α-camphophosphonique dont les propriétés pharmacologiques pouvaient présenter des analogies avec celles des acides camphosulfoniques.

Nous avons opéré avec 1 mol de bromocamphre dans l'éther (solution N environ) additionnée sous azote et avec agitation mécanique à 2 mol de phosphite diéthylique sodé (solution 2 N environ). Cette addition provoque l'ébullition à reflux du solvant; à la fin de celle-ci, un dosage indique

que tout le brome est minéralisé; il s'est formé un fin précipité de bromure de sodium qu'on sépare par filtration au moyen d'adjuvants.

La réaction est pratiquement instantanée et sa vitesse ne peut être suivie par une mesure polarimétrique. Le produit obtenu est un liquide huileux, jaunâtre, difficilement distillable sans décomposition; c'est pourquoi nous avons préféré en faire l'hydrolyse. Après celle-ci, on n'obtient pas d'acide camphophosphonique, mais du camphre et de l'acide phosphorique, provenant d'un phosphate d'énol du camphre formé pendant la réaction.

La réaction globale doit s'écrire :

$$\text{(bromocamphre, O, Br)} + Na{-}P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2 \rightarrow NaBr + \text{(camphène)}{-}O{-}P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow{3\,H_2O} \text{(camphre, O)} + 2\,C_2H_5OH + PO_4H_3$$

Cette réaction peut s'expliquer, selon B. A. Arbuzov, V. S. Vinogradova et N. A. Poleznaeva ([4]), par les stades intermédiaires suivants :

$$\text{(bromocamphre, O, Br)} + Na{-}P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2 \longrightarrow \text{(camphane)}(P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2)(ONa)(Br)$$

$$\xrightarrow{-BrNa} \left[\text{(camphane)}(P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2)(O)\right] \xrightarrow{\text{(transposition)}} \text{(camphène)}{-}O{-}P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2$$

époxy-phosphonate

Le liquide huileux été soumis à un entraînement vapeur d'eau :

1° *En milieu neutre.* Au cours de cet entraînement, l'hydrolyse du phosphate d'énol a lieu de deux façons :

(1) $$\text{(camphène)}{-}O{-}P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{2\,H_2O} \text{(camphre, O)} + HO{-}P(\rightarrow O)(OH)(OC_2H_5) + C_2H_5OH$$

Le camphre entraîné correspond à 88 % du bromocamphre utilisé. Ce camphre présente les constantes : F 176°; $[\alpha]_{578}$ + 46°,8 (éthanol, c : 5 %); D_{578}^{436} 2,79, identiques à celles du camphre initial.

(2) $$\text{(camphène)}{-}O{-}P(\rightarrow O)(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{2\,H_2O} \text{(camphène)}{-}O{-}P(\rightarrow O)(OH)(OH) + 2\,C_2H_5OH$$

Le phosphate acide d'énol n'est pas entraîné.

2° *En milieu acide.* Lorsque par fractionnement du liquide recueilli, on vérifie que rien n'est plus entraîné, l'opération est continuée en milieu fortement acide (2,5 mol environ d'acide chlorhydrique concentré). Le phosphate acide d'énol s'hydrolyse alors, ainsi que le phosphate monoéthylique, et l'on obtient de nouveau du camphre, avec un rendement de 4 %, qui a les constantes suivantes : F 175°; $[\alpha]_{578}$ + 45°,9 (éthanol, c : 5 %); D^{136}_{578} 2,84.

$$\text{(énol)}-O-P(\rightarrow O)(OH)(OH) \quad \text{et} \quad HO-P(\rightarrow O)(OH)(OC_2H_5) \xrightarrow{2H_2O} \text{(camphre)}=O + 2PO_4H_3 + C_2H_5OH$$

Dans la partie aqueuse non entraînée à la vapeur d'eau, nous avons caractérisé des cristaux de phosphate acide de sodium et de l'acide phosphorique que nous avons dosé. Par précipitation et identification des sels de baryum, nous avons aussi vérifié qu'il n'y avait pas d'acide camphophosphonique.

Dans cette réaction, tout le phosphore du phosphite diéthylique sodé ayant réagi sur le bromocamphre est transformé en phosphate d'énol du camphre, quantitativement mis en évidence par le camphre recueilli.

(1) B. A. Arbuzov, *Phosphoric esters and related compounds*, The Chemical Society, London (Symposium Cambridge), 1957, Special public. n° 8, p. 47 à 59.

(2) G. M. Kosolapoff, *Organophosphorous compounds*, J. Willey and sons, New-York, 1950, p. 194.

(3) B. A. Arbuzov et V. S. Vinogradova, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk.*, 1957, p. 284.

(4) B. A. Arbuzov, V. S. Vinogradova et N. A. Poleznaeva, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 121, 1958, p. 641.

(*Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond. Paris 5e*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdes* [1]. *Holaphyllamine et holamine, alcaloïdes de l'*Holarrhena floribunda (*G. Don*) *Dur. et Schinz.* Note de

MM. **Maurice-Marie Janot**, **André Cavé** et **Robert Goutarel**, transmise par M. Marcel Delépine.

Détermination de la structure de deux nouveaux alcaloïdes retirés des feuilles de l'*Holarrhena floribunda* : l'holaphyllamine qui est le 3 β-amino- 20 oxopregna-5-ène et l'holamine qui est le 3 α-amino-20 oxopregna-5-ène.

Dans une précédente publication [2] nous avons rapporté l'isolement à partir des feuilles d'une Apocynacée africaine, l'*Holarrhena floribunda* (G. Don) Dur. et Schinz, de trois alcaloïdes : togholamine, holaphylline et holaphyllamine.

La togholamine n'est pas un alcaloïde stéroïde alors que l'holaphylline appartient à ce groupe; la structure de cette dernière a été déterminée c'est le 3 β-méthylamino-20 oxopregna-5-ène. L'holaphyllamine, retirée d'une fraction soluble dans l'éther de pétrole dénommée B 2, avait été décrite sous forme de chlorhydrate, avec la formule brute : $C_{21}H_{33}ON$, HCl.

La chromatographie sur alumine de cette fraction B 2, nous a permis d'isoler une nouvelle quantité d'holaphylline et d'holaphyllamine ainsi qu'un nouvel alcaloïde que nous dénommons *holamine.*

L'holamine a été obtenue cristallisée de l'acétate d'éthyle; F 135-136°, $[\alpha]_D + 23°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}88$); pour $C_{21}H_{33}ON$, calculé %, C 79,94; H 10,54; N 4,44; trouvé %, C 79,84; H 10,54; N 4,47. Le spectre infrarouge est caractérisé par la présence d'une bande cétone à 1690 cm^{-1} et celui du chlorhydrate par une bande NH_3^+ à 2 030 cm^{-1}. L'holamine est donc comme l'holaphyllamine une amine primaire cétonique.

H_2N — O

Holaphyllamine

H_2N — O

Holamine

La structure de l'holaphyllamine a pu être déterminée par méthylation (réaction formaldéhyde-acide formique). On a obtenu une diméthylholaphyllamine, F 121°, $[\alpha]_D + 30°$ ($CHCl_3$, $c = 1{,}12$); pour $C_{23}H_{37}ON$, calculé %, C 80,41; H 10,86; N 4,08; trouvé %, C 80,44; H 11,01; N 4,29.

Les constantes physiques et le spectre infrarouge de la diméthylholaphyllamine sont identiques à ceux de la méthylholaphylline. L'holaphyllamine est donc le 3 β-amino- 20 oxopregna-5-ène.

L'hydrogénation, très difficile, de l'holamine nous avait fait penser [3] que cet alcaloïde pouvait être un dérivé 3.5-cyclostéroïde. Cependant nous avons pu réaliser cette hydrogénation en présence de charbon palladié à 15 %, en solution acétique. L'opération est très lente à la pression ordinaire. Le produit obtenu est identique à la funtumine [4], F 128°, $[\alpha]_D + 95°$, les spectres infrarouges sont superposables; pour $C_{21}H_{35}ON$, calculé %, C 79,44; H 11,11; N 4,41; trouvé %, C 79,24; H 11,02; N 4,71. L'holamine est donc une déhydrofuntumine. La position de la double liaison a été déterminée comme suit : la désamination de l'holamine, par la méthode de Ruschig, conduit à la progestérone avec un rendement de l'ordre de 40 %, F 129-131°, $[\alpha]_D + 180°$; pour $C_{21}H_{30}O_2$, calculé %, C 80,21; H 9,62; trouvé %, C 80,09; H 9,56; spectre ultraviolet, λ_{max} 241-242 mμ, log ε 4,23, correspondant à une cétone conjuguée. La diméthylholamine préparée par la réaction formaldéhyde-acide formique, F 137°, $[\alpha]_D + 17°,5$ ($CHCl_3$, $c = 1,14$); pour $C_{23}H_{37}ON$, calculé %, C 80,41; H 10,86; N 4,08; trouvé %, C 80,32; H 10,76, N 4,19; a été réduite par la méthode de Wolff-Kishner. On a obtenu une dihydrodesoxoholamine, F 131°, $[\alpha]_D - 50°$ ($CHCl_3$, $c = 1,18$); pour $C_{23}H_{39}N$, calculé %, C 83,82; H 11,93; trouvé %, C 83,95; H 11,92. Ce dérivé est identique au 3 α-diméthylamino pregna-5-ène antérieurement préparé par Haworth [5]. Enfin la dégradation d'Hofmann réalisée par pyrolyse de la base quaternaire obtenue à partir de la diméthylholamine (passage sur résine IR 410 de l'iodométhylate) conduit au 20-oxo pregna-3.5-diène identique à celui préparé dans les mêmes conditions à partir de la méthylholaphylline, F 144°, $[\alpha]_D$ 61° ($CHCl_3$, $c = 1,16$); pour $C_{21}H_{30}O$, calculé %, C 84,51; H 10,13; trouvé %, C 84,58; H 10,23.

L'holamine est donc le 3 α-amino-20 oxopregna-5-ène. La réduction de l'holamine conduisant à la funtumine est assez inattendue. On sait en effet [6] que la réduction du 3 α-diméthylaminocholesta-5-ène, en solution acétique et en présence de catalyseur Adams, conduit à un dérivé du coprostane c'est-à-dire de la série stéroïde A/B cis. D'autres exemples de l'influence de la configuration en 3 sur l'orientation 5 α ou 5 β de l'hydrogénation des Δ_5-stéroïdes sont donnés par Shoppee [7] et il est classique d'admettre que les dérivés 3 β conduisent à la série A/B trans et les dérivés 3 α à la série A/B cis. La funtumine appartenant à la série A/B trans, on doit admettre dans le cas de la réduction de l'holamine, soit l'influence du catalyseur utilisé, soit l'encombrement moins grand du groupe NH_2, par rapport au groupe diméthylamino dans l'orientation de l'hydrogénation des dérivés du pregna-5-ène. Signalons d'autre part que l'hydrogénation de l'holamine en présence de platine Adams conduit à un mélange dont l'un des produits doit appartenir à la série A/B cis.

L'holaphyllamine, qui est l'isomère 3 β de l'holamine n'a pu être obtenue à l'état cristallisé, sous forme de base; ce qui semble typique d'un stéroïde amine primaire cétonique. Cette difficulté a déjà été signalée par Sorm ([8]); elle semble en rapport avec une polymérisation.

Dans le cas de l'holamine et de la funtumine, on peut penser que la fonction amine axiale est protégée par sa position particulièrement encombrée.

([1]) Précédente publication sur le sujet : M.-M. Janot, Mlle F. Lainé et R. Goutarel, *Alcaloïdes stéroïdes. Funtuphyllamine B et malouétine, alcaloïdes du* Malouetia bequaertiana *E. Woodson* (*Ann. Pharm. fr.*, 18, 1960) (sous presse).

([2]) M.-M. Janot, A. Cavé et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 896.

([3]) R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 755.

([4]) M.-M. Janot, Khuong-Huu qui et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3076.

([5]) R. D. Haworth, L. H. C. Lunts et J. Mc Kenna, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3749.

([6]) L. Labler, V. Cerny et F. Sorm, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 19, 1954, p. 1249.

([7]) J. R. Lewis et C. W. Shoppee, *Chemistry and Industry*, 1953, p. 897.

([8]) J. Joska et F. Sorm, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 21, 1956, p. 754.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides α-acétyléniques dans la série de la pyridine.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Israël Marszak**, **Martin Olomucki** et **Marcel Miocque**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'application de la technique de carbonatation des acétyléniques vrais aminés au cas des pyridylalcynes des séries 2 et 4 a permis de préparer les acides pyridylalcynoïques correspondants, $C_5H_4N—(CH_2)_n—C\equiv C—COOH$. Quelques dérivés de ces derniers composés sont également décrits.

Il y a quelques années, Marszak et Olomucki (1), (2) ont mis au point une méthode de synthèse d'aminoacides du type $R_2N—(CH_2)_n—C\equiv C—COOH$, par carbonatation des dérivés sodés des amines à fonction acétylénique vrai :

$$R_2N—(CH_2)_n—C\equiv CNa \xrightarrow{CO_2} R_2N—(CH_2)_n—C\equiv C—COONa.$$

D'autre part, Gautier, Marszak et Miocque (3), en faisant agir des halogénures à fonction acétylénique sur les dérivés lithiques des 2 et 4-picolines, ont préparé des pyridylalcynes vrais selon la réaction

$$C_5H_4N\left\{—CH_2Li + X(CH_2)_{n-1}—C\equiv CH \rightarrow C_5H_4N\right\}—(CH_2)_n—C\equiv CH.$$

Nous nous sommes proposés de voir dans quelle mesure la technique de carbonatation, élaborée dans la série des acétyléniques vrais dialcoylaminés, serait applicable au cas des pyridylalcynes.

Nous avons pu, effectivement, à partir des pyridylalcynes des séries 2 et 4, préparer une série d'acides ω-pyridyl-α-acétyléniques selon le schéma :

$$C_5H_4N\left\{—(CH_2)_n—C\equiv CNa \xrightarrow{CO_2} C_5H_4N\right\}—(CH_2)_n—C\equiv C—COONa$$

(n = 4, 5 et 10 en position 2; 4 en position 4).

La technique utilisée emprunte les étapes suivantes :

On prépare les dérivés sodés des pyridylalcynes, $C_5H_4N–(CH_2)_n–C\equiv CNa$, par action de l'amidure de sodium sur les composés acétyléniques vrais correspondants, en opérant au sein de l'éther pour les deux termes $n = 4$ et 5 de la série 2 et dans un mélange d'éther et d'ammoniac liquide pour le (pyridyl-2)-dodécyne ($n = 10$) et le (pyridyl-4)-hexyne. Après avoir évaporé l'ammoniac, on fait barboter dans le mélange réactionnel de l'anhydride carbonique, puis ajoute de l'eau et sépare les couches éthérée et aqueuse. Dans la première on récupère une fraction du pyridylalcyne

initial qui n'a pas réagi (de l'ordre de 40 %). La couche aqueuse, neutralisée par l'acide sulfurique en présence de bleu de bromophénol, contient un mélange d'acide pyridylalcynoïque et de sulfate de sodium, qui sont séparés par cristallisation fractionnée.

Nous avons pu obtenir ainsi les acides attendus avec des rendements de l'ordre de 40 % (ou, en tenant compte de la récupération de la matière première, environ 70 %), à savoir :

(*Pyridyl*-2)-7 *heptyn*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)\text{—}(CH_2)_4\text{—}C\equiv C\text{—}COOH$, $F_{(\text{éthanol})}$ 130°.

(*Pyridyl*-2)-8 *octyn*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)\text{—}(CH_2)_5\text{—}C\equiv C\text{—}COOH$, $F_{(\text{éthanol})}$ 95°; chlorhydrate : $F_{(\text{acétone}+\text{éthanol})}$ 109-110°.

(*Pyridyl*-2)-13 *tridécyn*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)\text{—}(CH_2)_{10}\text{—}C\equiv C\text{—}COOH$, $F_{(\text{acétone})}$ 87°; chlorhydrate : $F_{(\text{alcool}+\text{acétone})}$ 97-98°.

(*Pyridyl*-4)-7 *heptyn*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}4)\text{—}(CH_2)_4\text{—}C\equiv C\text{—}COOH$, $F_{(\text{ac. acétique})}$ 235° (décomp.); chlorhydrate : $F_{(\text{éthanol})}$ 187°; picrate : $F_{(\text{eau}+\text{éthanol})}$ 100-101°.

Du fait de leur caractère amphotère, ces composés peuvent être titrés soit comme acides à l'aide de la soude alcoolique, soit comme bases par l'acide perchlorique en milieu acétique ([4]).

La triple liaison se manifeste par une bande du spectre infrarouge (2 230 cm^{-1}) caractéristique de la fonction acétylénique bisubstitué ([5]); l'existence de cette fonction est vérifiée de plus par l'hydrogénation catalytique à température et pression ordinaires, en présence de nickel de Raney ou de palladium sur alumine, selon les cas. La fixation régulière de deux molécules d'hydrogène nous a permis d'isoler deux acides à chaîne saturée : le (*pyridyl*-2)-8 *octanoïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)\text{—}(CH_2)_7\text{—}COOH$, $F_{(\text{acétone})}$ 45°, le (*pyridyl*-4)-7 *heptanoïque*, $(C_5H_4N\text{-}4)\text{—}(CH_2)_6\text{—}COOH$, $F_{(\text{éthanol})}$ 165-166°.

L'hydrogénation peut d'ailleurs être arrêtée, après fixation d'une seule molécule d'hydrogène, au stade éthylénique. Nous avons préparé de cette manière le (*pyridyl*-2)-8 *octen*-2 *oïque*, $(C_5H_4N\text{-}2)\text{–}(CH_2)_5\text{–}CH{=}CH\text{–}COOH$, $F_{(\text{éther}+\text{éther de pétrole})}$ 43-44°.

Les détails concernant la préparation ainsi que les propriétés de ces pyridylalcynoïques, dont l'étude est poursuivie, seront exposés dans un autre recueil.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) M. Olomucki et I. Marszak, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1338.
(2) I. Marszak et M. Olomucki, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 182.
(3) J. A. Gautier, I. Marszak et M. Miocque, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 415.
(4) J. A. Gautier et F. Pellerin, *Ann. Pharm. Fr.*, 10, 1952, p. 401.
(5) Nous devons la détermination des spectres infrarouges au Professeur J. Guy.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie, Centre National de la Recherche Scientifique et Institut National de Recherche Chimique appliquée.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction électronique localisée de cristaux de cassitérite et de stannate de calcium et de leur dissociation sous l'effet du bombardement électronique.* Note (*) de M. **Pierre Selme** et Mlle **Odile Croissant**, présentée par M. Armand de Grammont.

Cassitérite. — La cassitérite SnO_2 est rarement formée de cristaux assez minces pour permettre leur étude par diffraction électronique, d'où la nécessité de recourir à leur broyage. Pour éviter l'introduction d'impuretés extérieures au cours de la préparation, deux cristaux ont été frottés l'un contre l'autre au-dessus d'un film de carbone. D'autres cristaux ont été broyés au mortier d'agate et la poussière obtenue dispersée dans l'eau. Les cristaux utilisés provenaient, soit de cassitérite synthétique, soit de cassitérite naturelle provenant de Breitenbrunn près de Schwartzenberg (Saxe) ou de Araca Potosi (Bolivie).

Observés au microscope électronique, les éclats cristallins ne présentent généralement pas d'arêtes bien définies; leurs dimensions s'échelonnent de quelques dixièmes à une dizaine de microns. Leur étude par diffraction électronique localisée [1] a été effectuée sous une tension de $75 \pm 0,2$ kV. Nous avons interprété les diagrammes correspondant à sept orientations différentes : les plans du réseau réciproque (001), (100), (101), (110), (111), (120) et (201) étant normaux à l'axe du microscope (*fig.* 1 et 2), ce qui a permis de déterminer les paramètres du cristal :

$$a = b = 3,74 \text{ Å}, \qquad c = 3,19 \text{ Å}.$$

Il est à noter que les orientations les plus fréquemment rencontrées sont (101) et (110); dans ces orientations, le cristal présente une épaisseur moindre au voisinage d'une arête.

Dans presque tous les cas, on a constaté la présence de taches d'indices $0\,kl$ pour $k + l$ impair; ces taches sont interdites par le groupe de symétries P $4/mnm$ déterminé par l'analyse aux rayons X. Ceci peut être interprété par un effet dynamique existant dans les cristaux suffisamment parfaits et épais; la présence fréquente de lignes de Kikuchi dans les diagrammes est en faveur de cette hypothèse (*fig.* 2). Dans de nombreux cas l'intensité des taches d'indices $h + k + l = 2n + 1$ est très faible; parfois même elles disparaissent.

Dissociation par les électrons. — En focalisant un faisceau électronique intense sur un cristal d'épaisseur suffisante pour absorber une énergie notable, celui-ci s'amincit par évaporation tout en restant monocristallin; cet amincissement est plus rapide dans certaines directions privilégiées, laissant apparaître un bord dentelé. Parfois après évaporation d'une certaine quantité de SnO_2, de longues aiguilles tétragonales se développent rapidement sur la face d'un cristal située à proximité d'un autre (*fig.* 3). Ces

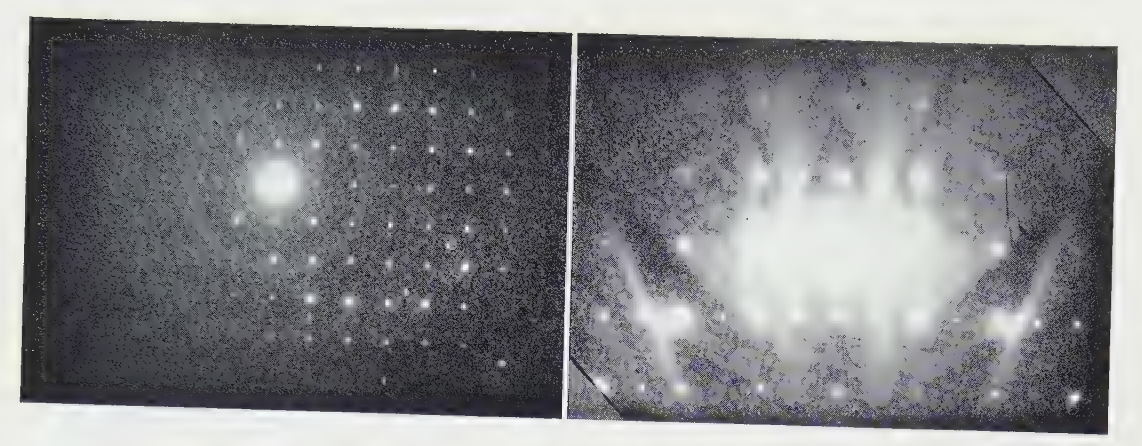


Fig. 1. — Plan (001) du SnO_2.

Fig. 2. — Plan (101) du SnO_2.

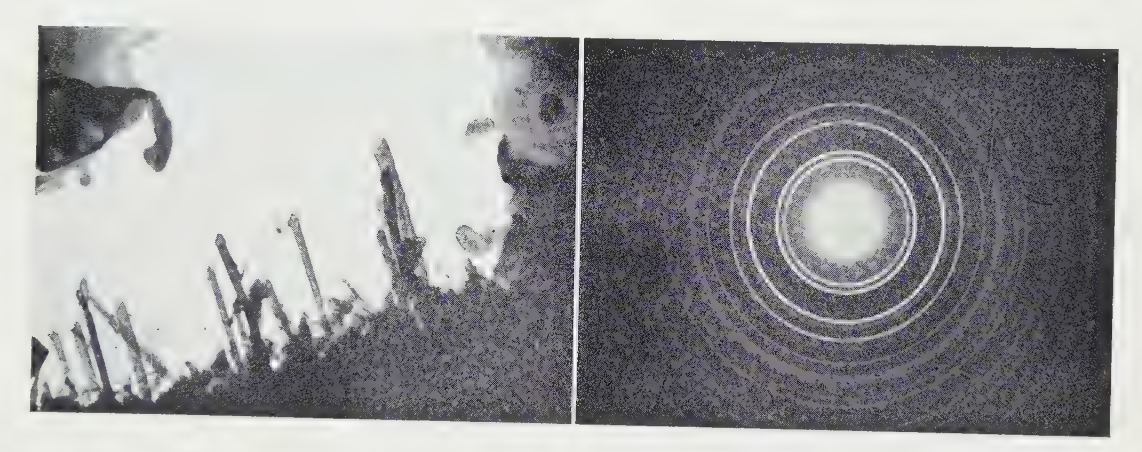


Fig. 3 (G × 26 000).

Fig. 4. — SnO.

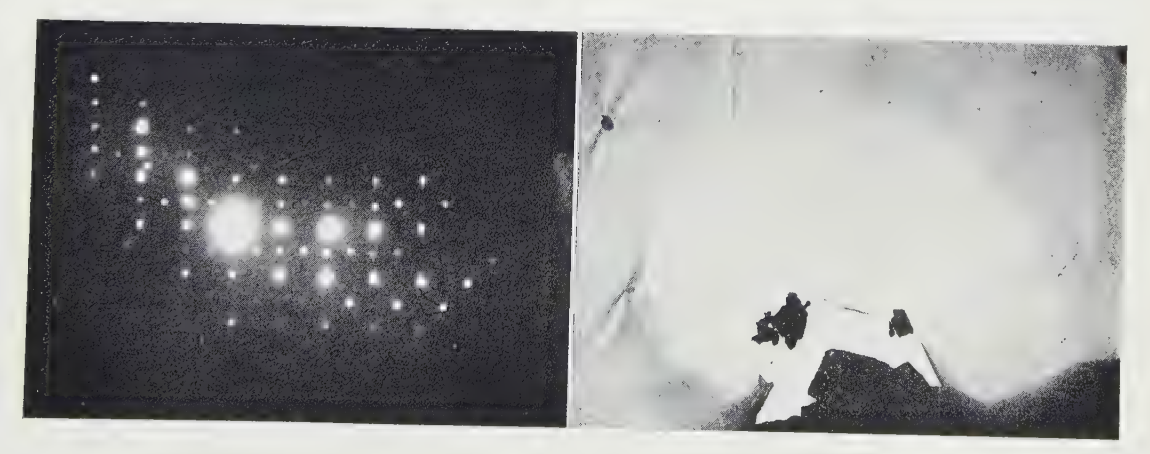


Fig. 5. — Plan (010) du $CaSnO_3$.

Fig. 6 (G × 4 000).

aiguilles donnent des diagrammes manifestant le plus souvent une épitaxie sur le cristal de base. D'autres fois enfin, le cristal fond, formant une sphérule presque monocristalline. En même temps, il se forme un dépôt sur le film de carbone, à une certaine distance du cristal bombardé : au voisinage immédiat de ce dernier on rencontre une zone circulaire exempte de tout dépôt, puis une zone très dense donnant des anneaux peu nets indiquant une cristallisation en très fines particules identifiées comme un mélange de Sn et de SnO_2; ce dépôt recristallise très rapidement sous l'action des électrons; les anneaux de l'étain disparaissent alors. Plus loin, le dépôt devient moins dense et donne des anneaux correspondant à un mélange de SnO_2 et de SnO, et enfin à la périphérie, le diagramme présente des anneaux très nets correspondant à SnO seul (*fig.* 4).

Stannate de calcium. — Le stannate de calcium $CaSnO_3$ préparé par synthèse se présente en très petits cristaux de forme parallélépipèdique dont les dimensions s'échelonnent de quelques dixièmes à quelques dizaines de microns.

Les préparations ont été faites, soit à partir d'une suspension de ces cristaux dans l'eau dont une goutte est déposée sur un film de carbone, soit par simple saupoudrage du film.

Peu de ces cristaux ont une épaisseur assez faible pour être traversée par le faisceau d'électrons. Parmi ceux-ci, quelques-uns ont donné des lignes de Kikuchi indiquant un produit bien cristallisé. Dans tous les cas, les diagrammes sont assez fugaces, manifestant l'instabilité du stannate sous le faisceau électronique.

La structure antérieurement déterminée par rayons X ([2]) indique que le $CaSnO_3$ cristallise dans le système orthorhombique ($a = 11{,}056$ Å; $b = 7{,}882$ Å; $c = 11{,}324$ Å) et qu'il existe aussi une maille monoclinique, pseudo-cubique avec $a_0 = c_0 = 3{,}95$ Å; $b_0 = 3{,}94$ Å; $\beta = 91^\circ 30'$ du type Perovskite.

Les paramètres cristallins ont pu être déterminés par dépouillement des diagrammes correspondant à diverses orientations. Trois types de diagrammes ont été obtenus :

1° Les cristaux d'épaisseur moyenne dont les diagrammes peuvent être interprétés à partir d'une structure orthorhombique [orientation des plans (010) et (100), normale à l'axe de l'appareil] (*fig.* 5).

2° Quelques cristaux plus minces dont des diagrammes peu nombreux correspondent à un cube simple d'arête $a_0 = 3{,}95$ Å.

3° Des cristaux minces donnant des diagrammes cubiques avec les extinctions $h + k + l = 2n + 1$, ce qui correspond dans le réseau primitif à un cube centré d'arête $a_0 = 3{,}95$ Å.

Parfois, les taches $h + k + l = 2n + 1$ apparaissent faiblement.

Dissociation par faisceau d'électrons. — En focalisant un faisceau électronique intense sur les cristaux, ceux-ci deviennent moins opaques, voire lacunaires, tout en conservant à peu près la même forme. Leur diagramme commence par manifester une texture fibreuse, puis il se forme des anneaux caractéristiques du CaO présentant quelques orientations fibreuses qui disparaissent par la suite, les anneaux devenant très nets. Parfois, au contraire, il se forme un monocristal de CaO. En même temps, on observe, sur l'image de la préparation, des auréoles qui entourent le cristal (*fig.* 6) comme dans le cas de la cassitérite. La composition de ces auréoles varie quand on s'éloigne du cristal : elles sont composées successivement de $Sn + SnO_2$, puis $SnO_2 + SnO$ et enfin de SnO (*fig.* 4).

L'introduction d'une légère fuite d'air au niveau de l'objet semble retarder la destruction du cristal en s'opposant à la réduction de SnO_2.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) Pour cette étude, nous avons utilisé un microscope électronique « OPL » dont la distance équivalente objet-plaque est de 485 mm, cette valeur étant définie à ± 0,5 % et indépendante de l'excitation de l'objectif, ce qui nous a évité de recourir à un étalonnage interne. L'emploi d'une platine inclinable de ± 10° dans tous les azimuths nous a été utile pour rendre un plan réticulaire déterminé perpendiculaire à l'axe de l'appareil à 10′ près.

(2) H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 58, 1946, p. 133.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Essai de détermination expérimentale de la résistivité électrique des couches profondes de l'écorce terrestre.* Note (*) de MM. **Léon Migaux**, **Jean-Louis Astier** et **Philippe Revol**, présentée par M. Charles Jacob.

Les possibilités de détermination directe de la résistivité de l'écorce sont le plus souvent limitées à des profondeurs de quelques kilomètres, qu'il s'agisse de mesures dans des forages profonds ou de mesures effectuées à partir de la surface, à l'occasion, notamment, de campagnes de prospection. Quant aux déterminations indirectes, qu'elles soient fondées sur l'étude des variations des champs magnétiques et électriques naturels, ou sur l'étude des matériaux constituant l'écorce placée dans des conditions de pression et de température convenables, elles ne fournissent généralement que des ordres de grandeur relatifs à des bandes de terrain d'épaisseurs considérables, de l'ordre de plusieurs centaines de kilomètres. Il existe donc une lacune de nos connaissances, relative aux premières dizaines de kilomètres de l'écorce et c'est celle-ci que nous nous sommes proposé de réduire par l'essai qui suit.

La méthode employée était celle du quadripôle classique, basée sur la mesure du champ électrique créé en leur milieu par deux prises de terre (A, B) par lesquelles on envoie dans le sol un courant continu. C'est par la mise en œuvre de moyens matériels plus importants et par l'amélioration de la précision des mesures que nous avons réalisé une profondeur d'investigation supérieure à celles atteintes jusqu'à présent. Deux expériences utilisant la même méthode ont d'ailleurs précédé la nôtre.

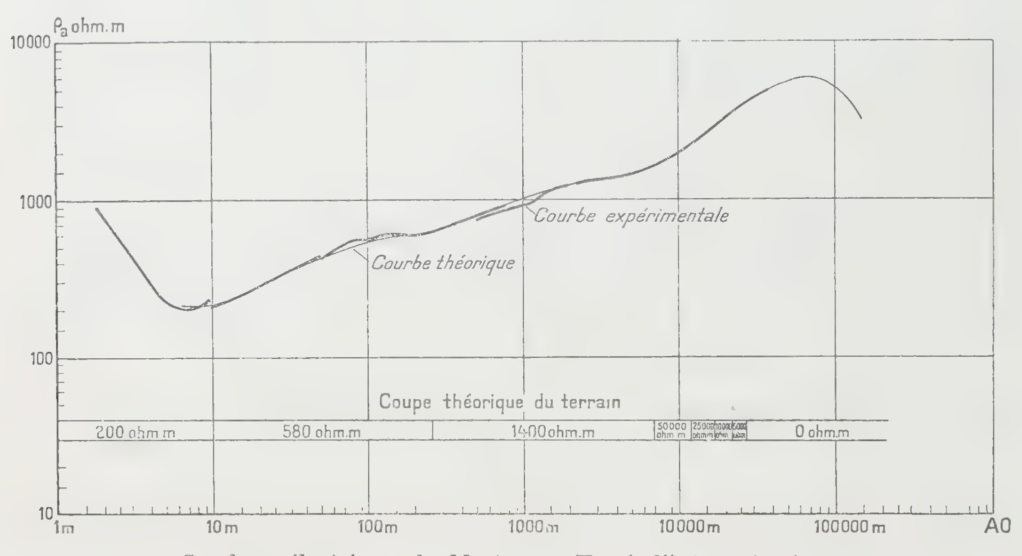
Après un premier essai infructueux dans le Massif Central (plateau de Millevaches) où l'intensité des courants de fuites industriels n'a pas permis des mesures assez précises, notre « sondage électrique » a été exécuté en Vendée sur le massif granitique de Mortagne qui constitue un panneau assez vaste, et de topographie calme, de roches cristallines relativement homogènes. Ce massif (environ 100 km de long sur 15 de large, allongé dans la direction Ouest-Nord-Ouest), constitué par un granite granulitique homogène, émerge au milieu de schistes briovériens dont la puissance serait de l'ordre de 1000 m.

Des mesures préliminaires ont permis de s'assurer de l'uniformité des conditions de surface (environ 20 m d'un terrain à environ 200 Ω.m surmontant la roche saine plus résistante) ainsi que de la relative faiblesse des courants telluriques naturels et artificiels.

Les prises d'envoi de courant (A et B) s'échelonnaient le long de l'axe du massif, entre Bressuire et Nantes, atteignant un écartement maximal de 70 km. L'isolement des câbles qui les reliaient a fait l'objet pour chaque mesure, de rigoureux essais de fuites. Pour mettre en évidence d'éventuels

effets locaux toutes les grandes mesures (grande distance A-B) ont été reprises en déplaçant les prises d'envoi latéralement d'environ 1 km. De même les électrodes de mesures de d. d. p. (M et N), approximativement alignées avec A-B et proches de leur milieu, au Nord-Ouest de Mortagne, ont été systématiquement doublées. De plus, un couple d'électrodes de mesure alignées perpendiculairement à AB a permis de s'assurer que le champ n'a pas subi de rotation importante.

Le courant envoyé dans le sol, sous une tension de 400 à 800 V, avait une intensité de l'ordre de 1 A et son inversion conduisait, pour les grandes mesures, à des champs voisins de 2 mV/km au milieu du dispositif.



Sondage électrique de Mortagne. Essai d'interprétation.

Pour éliminer l'effet des courants naturels, les valeurs adoptées du champ (et du courant), pour chaque position des prises d'envoi et de mesure, étaient les moyennes résultant de nombreuses inversions (50 à 400), se succédant toutes les 10 à 20 s, temps suffisant pour éliminer les phénomènes transitoires; la dispersion exprimée en e. m. q. était toujours $< 2\%$. Courant et champ étaient enregistrés de façon continue.

Comme on le sait, le paramètre étudié est la « résistivité apparente » ρ_a définie comme la résistivité du terrain homogène qui donnerait, avec le dispositif (AB, MN) et l'intensité de courant (I) utilisés, la même d. d. p. (ΔV) que celle qui a été effectivement observée. Son expression, pour un dispositif symétrique et rectiligne, est

$$\rho = \frac{\pi}{4} \frac{\overline{AB}^2 - \overline{MN}^2}{\overline{MN}} \frac{\Delta V}{I}.$$

L'ensemble des résultats est résumé sous forme d'une courbe qui représente, à échelle bilogarithmique, ρ_a, portée en ordonnée, en fonction de la demi-longueur AO de la ligne d'envoi, portée en abscisse (*fig.* 1).

Il est impossible, en pratique, de déduire d'une telle courbe la succession des résistivités vraies avec la profondeur, même si l'on suppose une stratification parfaitement horizontale, car d'amples variations simultanées des épaisseurs et des résistivités peuvent se compenser et n'avoir, sur cette courbe, qu'une influence inférieure aux erreurs de mesure. Dans notre cas si l'on peut montrer que l'influence de l'océan, trop éloigné, est négligeable, il est possible que les schistes précambriens, moins résistants, flanquant le massif granitique, aient un effet latéral, et soient responsables du palier des ρ_a pour les mesures en AO = 4 000 m.

Mais on peut aussi, et de bien des façons, interpréter les résultats obtenus en ne considérant que des variations de résistivité avec la profondeur. Sans insister sur les terrains peu profonds, disons seulement qu'environ 10 m à 200 Ω.m suivis de 250 m à 580 Ω.m, puis de 7 000 m à 1400 Ω.m rendent parfaitement compte du début du diagramme expérimental (*voir* courbe théorique correspondante, *fig.* 1). Les conclusions essentielles résultent de la fin de ce diagramme; celle-ci montre : 1° une forte et rapide augmentation de la résistivité vers 7 000 m; la résistivité vraie atteint sûrement 15 000 Ω.m sans qu'on puisse lui assigner de limite supérieure; 2° une épaisseur (e) telle du terrain résistant correspondant, que sa résistance verticale (produit $e\rho$) soit > 250 MΩ/m²; cette résistance est probablement voisine de 400 MΩ/m², mais ne devrait pas dépasser 1000 MΩ/m². La valeur moyenne de cette résistance pourrait correspondre, par exemple, à 25 km d'un terrain à 16 000 Ω.m ou à 8 000 m à 50 000 Ω.m. Celui-ci serait suivi d'un milieu beaucoup plus conducteur, sans qu'on puisse rien affirmer de la nature de la transition [1].

Pour expliquer ces résistivités élevées à grande profondeur, il faut admettre que l'augmentation de conductibilité qui devrait résulter de celle de la température est largement compensée par une diminution de la proportion d'électrolyte dans les roches.

(*) Séance du 20 juin 1960.

(1) Sur la figure nous avons représenté la courbe théorique correspondant à 5 000 m à 50 000 Ω.m suivi d'une décroissance graduelle de la résistivité. On constate que sa branche montante est en excellent accord avec la courbe mesurée, mais pour confirmer sa branche descendante, c'est-à-dire pour situer le toit du milieu conducteur, il eût fallu des lignes d'envoi atteignant 200 à 300 km de longueur.

GRAVIMÉTRIE. — *Variations de la pesanteur dans la région de Pointe Géologie en Terre Adélie.* Note (*) de M. **Gaston Rouillon**, présentée par M. André Danjon.

Une étude de la pesanteur a été faite au voisinage et en avant de la côte glaciaire de Terre Adélie dans sa partie centrale. Les mesures aux points rocheux ont été complétées pendant l'hiver par des stations sur la glace de mer et sur une langue glaciaire. Les valeurs de la pesanteur dans la région de Pointe Géologie sont influencées par la présence d'un fjord sous-glaciaire de vastes dimensions qui crée un très fort gradient d'anomalies négatives.

Au cours de la troisième expédition antarctique française de l'Année Géophysique Internationale, nous avons effectué depuis la base Dumont d'Urville (66° 40′ S, 140° 01′ E) une série de mesures gravimétriques nouvelles dans une zone de 280 km² englobant l'archipel de Pointe Géologie en Terre Adélie.

Ces mesures, exécutées pendant la période hivernale, du 15 mars au 24 octobre 1958, comprennent 71 stations en des points rocheux (îles ou caps du continent), 12 sur la glace de mer et 5 sur la langue glaciaire de l'Astrolabe.

Elles ont été effectuées avec un gravimètre Worden n° 332 non thermostaté, modèle géodésique, dont le petit cadran fournissant des mesures à la précision du centième de milligal a seul été utilisé pour l'établissement de ce réseau.

Ces stations ont été rattachées individuellement à une station fondamentale établie dans l'île des Pétrels, sur le pilier des mesures magnétiques absolues de la base Dumont d'Urville, à l'intérieur d'un abri non chauffé. 14 d'entre elles ont été occupées plusieurs fois.

Les liaisons aller et retour ont rarement excédé une durée de 4 à 6 h, les variations de température restant presque toujours inférieures à 4° C. Toutes les lectures ont été corrigées de l'effet luni-solaire.

Le gravimètre Worden n° 332 a été étalonné sur la base française Paris-Toulouse-Pic du Midi de Bigorre en juillet-août 1957 avant le départ de l'expédition par J. Martin et G. Rouillon, puis après le retour de l'expédition en mai-juin 1959 et en février-mars 1960 par G. Rouillon.

Ces opérations d'étalonnage, répétées à des intervalles de temps variables et à des températures comprises entre — 06 et + 22,5° C ont permis de déterminer l'effet thermique et l'effet du temps, sensiblement linéaires entre les limites considérées, sur le coefficient d'étalonnage du petit

cadran $k(t, T)$ et d'établir la formule suivante qui permet de le calculer :

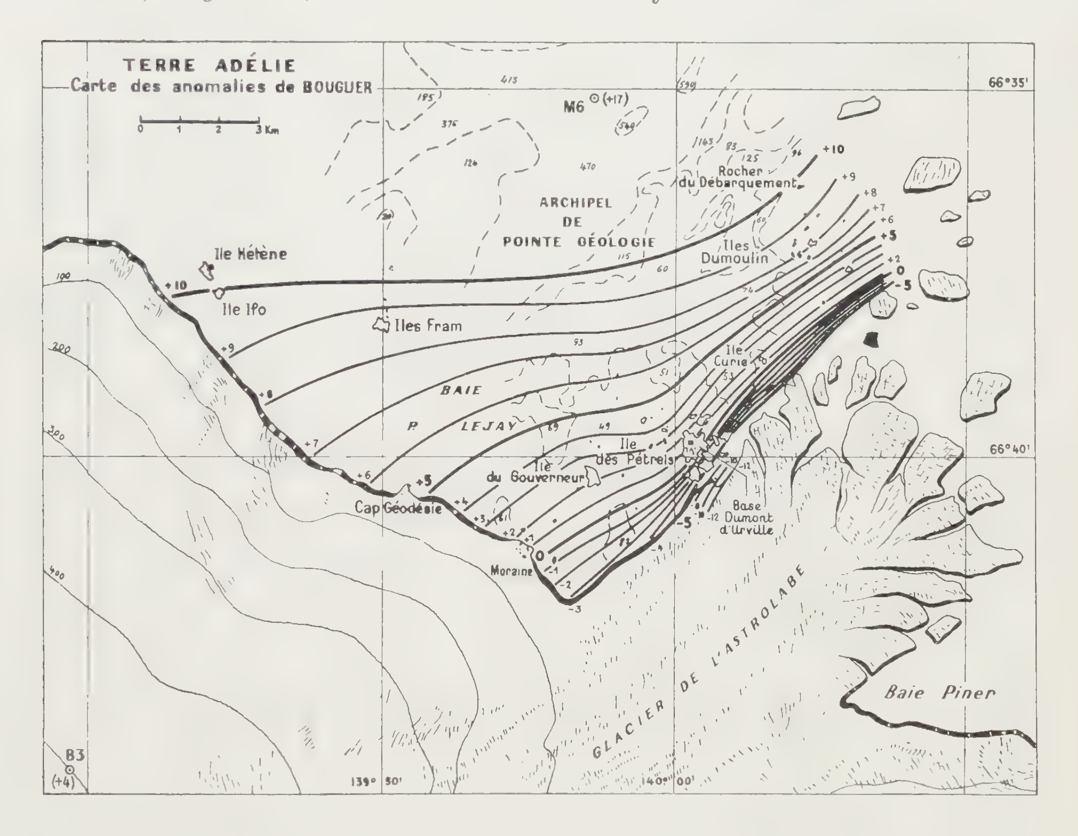
$$k(t, T) = 1,089\,729 - 0,001\,306\,t + 0,000\,172\,T,$$

où

t est le temps compté en années depuis le 1er janvier 1957 (1957,0);
T la température exprimée en degrés centigrades à partir de 0°;
k correspond au centième de milligal par division de lecture.

La précision relative des valeurs de g aux stations sur rocher est de 0,1 mgal.

La valeur de g au point fondamental (pilier des mesures magnétiques absolues) = 982 401,5 a été établie au moyen de six liaisons avec la



station TA 1 (982 404,6) rattachée au réseau mondial par P. Stahl (1953) et J. Martin (1956) avec un gravimètre Western à très faible dérive [1].

Il n'a pas été tenu compte de la liaison effectuée par G. Rouillon avec le Worden n° 332 entre la Terre Adélie et le réseau mondial en raison de la durée des trajets maritimes (6 jours environ) et de l'importance de la dérive instrumentale pendant chaque trajet.

La plupart des stations sur rocher ont été faites en des points géodésiques ou cotés dont la position et l'altitude (maximum 47,6 m) ont été déterminées par P. Perroud en 1951 [2]. Quelques déterminations complémentaires ou de contrôle ont dû être faites. Les stations sur la glace de mer ont donné lieu à levé de position et sondage du fond marin.

L'anomalie à l'air libre a été calculée pour chacune des stations. L'anomalie de Bouguer, assez voisine en général de la précédente en raison de la faible altitude des stations, a été calculée pour une densité de 2,67. Pour les stations sur la glace de mer, l'anomalie a été calculée en remplaçant la couche d'eau de densité 1,027 par une couche de roches de même épaisseur de densité 2,67.

Les courbes d'anomalie de Bouguer à la précision du milligal ont été tracées dans la zone où la densité des stations a été jugée suffisante (*fig.*).

Elles montrent que, dans la région étudiée, l'influence positive exercée par des masses situées au Nord :

Station	M 6 :	coordonnées	66° 35′, 1 S — 139° 57′ E,	anomalie	+ 16,9 mgals
»	M 9 :	»	66° 32′, 7 S — 139° 55′ E,	»	+ 10,1 »
»	M 13 :	»	66° 29′, 3 S — 139° 53′ E,	»	+ 32,3 »

est progressivement remplacée par une très forte influence négative liée à la présence du glacier de l'Astrolabe. Sur le flanc nord-ouest de ce glacier, dont la langue terminale est flottante (oscillations périodiques de *g* en rapport avec la houle), le gradient des anomalies est extrêmement élevé : 12 mgals sur 1 km au Sud-Est de la base Dumont d'Urville, ce qui conduit à supposer l'existence d'un fjord sous-glaciaire très profond à versant abrupt.

L'extrapolation des anomalies pour quatre stations, choisies sur la bordure de la langue glaciaire, donne en ces points des niveaux du fond rocheux qui, sont en rapport avec les profondeurs de 500 à 1000 m rencontrées par les sondages marins en avant et dans l'axe de la langue glaciaire. La méthode employée pour ce calcul a été exposée par J. Martin (³).

Station.	Coordonnées au 1er janv. 1959.	Altitude.	g.	Anomalie de B.	Niveau du fond rocheux
Balise Lachaux....	66° 40′, 9 S-140° 00′, 2 E	32,5	982.381,9	— 8	—117
Bambous croisés...	66° 40′, 4 -140° 01′, 9	32,4	.368,2	—13	—227
Balise Cornet.....	66° 40′, 7 -140° 02′, 3	57,4	.346,8	—16	—385
» Valtat......	66° 40′, 8 -140° 02′, 2	58,4	.343,8	—17	—411

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(¹) P. Stahl, *Liaison gravimétrique France-Terre Adélie*, Ex. Pol. Fr., Paris, 1958, p. 209.

(²) P. Perroud, *Terre Adélie* 1951-1952, *Astronomie, Géodésie, Cartographie*, Ex. Pol. Fr., Paris, 1955, p. 83.

(³) J. Martin, *Campagne préparatoire au Groenland* 1948, Rapp. prélimin. des Ex. Pol. Fr., nº 5, Paris, 1949-1954, p. 34.

GLACIOLOGIE. — *Sur la teneur en deutérium des précipitations en Terre de Victoria, Antarctique.* Note (*) de MM. **René Botter**, **Claude Lorius** et **Guy Nief**, transmise par M. Paul Fallot.

La concentration en deutérium des précipitations recueillies au sol croît de façon pratiquement linéaire avec leur température de formation estimée à partir de radiosondages; il semble possible d'utiliser cette relation pour l'étude de questions à caractères météorologiques et glaciologiques.

1. *Description des échantillons.* — Durant quatre mois de l'été antarctique 1959-1960, 21 échantillons de précipitations ont été recueillis en Terre de Victoria, les coordonnées géographiques des points de prélèvement étant comprises entre 139 et 165° de longitude Est pour des latitudes Sud variant entre 78 et 71°.

Nous disposons pour chaque échantillon d'observations météorologiques au sol; à partir de l'altitude estimée des nuages, on utilise les radiosondages disponibles aux cinq stations encadrant la position de prélèvement (Dumont d'Urville, Hallett, Mac Murdo, Amundsen-Scott, Vostok) pour déduire des isothermes et isobares une température et une pression moyenne vers la base des nuages desquels sont issues les précipitations.

2. *Méthode de dosage du deutérium.* — L'analyse isotopique est effectuée par spectrométrie de masse suivant la technique utilisée au Laboratoire du Service des Isotopes stables de Saclay ([1]). La mesure est faite par comparaison avec des eaux de référence, de titre connu en valeur absolue à $\pm$ 0,4 partie par million. La précision de la comparaison est de $\pm$ 0,2 partie par million. Nous avons mesuré dans les mêmes conditions l'échantillon de référence I du National Bureau of Standards ([2]) pour lequel nous avons trouvé la valeur 154,0 parties par million.

3. *Résultats et interprétation.* — Le tableau de résultats de mesures montre une croissance de la teneur isotopique avec la température, dont Dansgaard ([3]) a donné une interprétation; la vapeur d'eau d'une masse d'air saturée, se refroidissant progressivement, se condense sous forme de pluie ou de neige. Dans cette condensation, la tension de vapeur de la molécule HDO étant inférieure à celle de la molécule H_2O, le deutérium se trouve favorisé par rapport à l'hydrogène; il en résulte un appauvrissement progressif en deutérium de la vapeur d'eau restante.

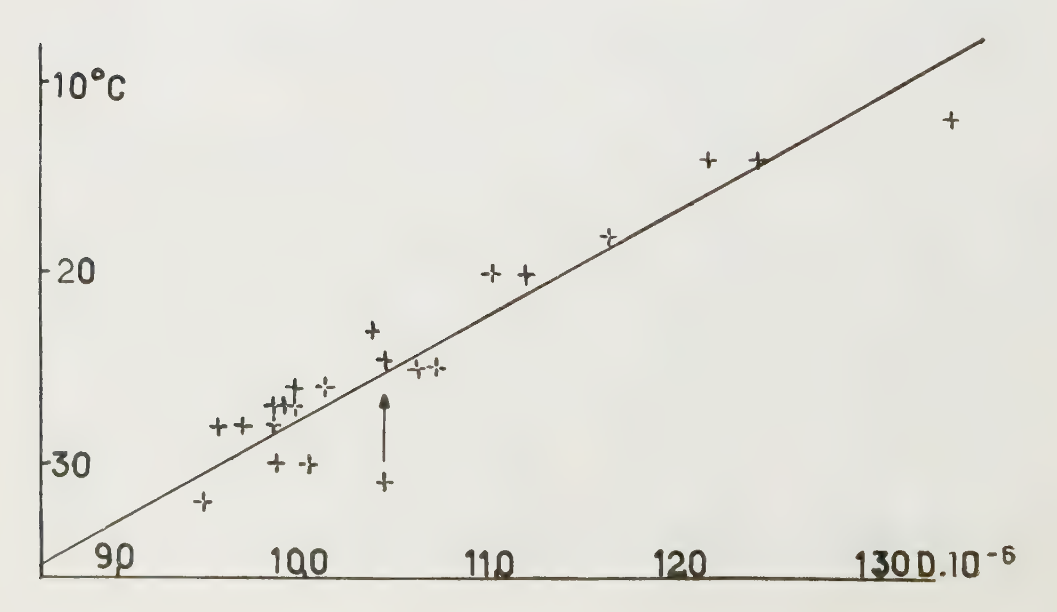
Pour effectuer le calcul nous supposons que le facteur de séparation $\alpha = (D/H)_{\text{glace}} : (D/H)_{\text{vapeur}}$ est constant dans le domaine de température considéré et que la masse d'air au sein de laquelle se produisent les changements d'état ne subit aucun échange gazeux.

Si n_1 et n_2 sont les nombres d'atomes de deutérium et d'hydrogène existant dans la phase vapeur, dn_1 et dn_2 les nombres d'atomes se condensant à cet instant, on a

$$\frac{dn_1}{n_1} = \alpha \frac{dn_2}{n_2}, \qquad \text{d'où} \qquad n_1 = K n_2^{\alpha}.$$

TABLEAU.

Stations.	Teneur en D.	Température (°C) nuages.	Température (°C) air.	Pression (mb).	$C' = C\left(\frac{p}{1013}\right)^{0,16}$.
502	104,7	—45	—30	700	98,7
504	100,6	—46	—32	700	94,8
512	102,7	—41	—28	700	96,8
515	104,4	—40	—28	700	98,4
520	112,3	—30	—20	500	100,2
521	113,5	—31	—18	600	104,2
524	107,0	—28	—20	500	95,6
527	110,8	—27	—16	500	98,9
529	113,5	—26	—18	500	101,3
531	107,3	—26	—19	640	99,7
532	109,2	—27	—19	560	99,2
533	108,3	—27	—23	560	98,4
534	123,2	—20	—16	560	111,9
536	121,1	—20	—16	560	110,0
548	119,3	—25	—20	520	107,1
550	116,4	—23	—18	500	103,9
554	115,5	—25	—16	600	106,1
556	130,9	—14	—11	640	121,6
557	133,5	—14	—12	640	124,0
558	125,7	—18	—12	620	116,1
d'Urville	139,6	—12	— 3	790	134,0



Désignant par C la concentration en deutérium dans la vapeur saturante, $f(t)$ la tension de vapeur d'eau à la température t et p la pression dans le nuage au moment de la précipitation, on en déduit

$$C = k\left[\frac{f(t)}{p}\right]^{(\alpha-1)},$$

la même relation, avec une autre valeur de k, étant valable pour la neige précipitée.

La constante α est assez mal connue par suite de la difficulté à réaliser un équilibre isotopique solide-vapeur. En extrapolant des valeurs obtenues au laboratoire entre l'eau et la vapeur, tenant compte des chaleurs de fusion de la glace légère et de la glace lourde, on trouve une valeur moyenne pour l'intervalle (0-40° C) de $\alpha = 1,16$. Le graphique représente les points expérimentaux $C' = C\ (p/1\,013)^{0,16}$ en fonction de la température de la base des nuages donnée à $\pm$ 2° C, sauf pour les échantillons 502, 504, 512, 515 qui sont constitués par de fines aiguilles de glace. Par ciel très faiblement couvert de nuages hauts (cirrus) elles sont probablement formées dans l'atmosphère au voisinage du sol et nous avons choisi de prendre la température en surface relevée dans la matinée pour éviter l'effet de pellicule froide se développant durant la nuit.

L'échantillon 521, aberrant, est constitué d'un mélange de cristaux habituels et d'aiguilles de glace. En fait, la température équivalente à sa composition isotopique est intermédiaire entre la température au sol et celle du nuage.

4. *Conclusion.* — On a tracé sur un graphique la courbe $C' = 150\ [f(t)/f(0)]^{0,16}$ qui peut être considérée comme courbe moyenne des points expérimentaux.

Cette équation est obtenue à partir de la formule du paragraphe 3 en prenant pour 0° C et 1 013 mb une concentration de 150 parties par million qui est la valeur moyenne pour les précipitations de neige fondante de la région parisienne.

Ce « thermomètre isotopique » (croissance d'environ 1,7 parties par million/°C ne semble pas affecté d'effet géographique; une de ses utilisations possibles est le datage des couches de névé dans l'Antarctique.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-avant et la courbe (*figure*).

(*) Séance du 4 juillet 1960.

(1) G. Nief et R. Botter, *Mass spectrometry analysis of simple hydrogen compound*, Joint Conference on Mass spectrometry, London, septembre 1958.

(2) Bureau of Standard Technical note 51, May 1960 (Isotopic abundance ratios reparted for reference samples stocked by the Nat. Bur. of St.).

(3) Dansgaard, *Nature*, Grande-Bretagne, 174, 1954 (O^{18} abundance in fresh water).

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Détermination des profils de densité électronique dans l'ionosphère. (Cas où l'influence du champ magnétique est négligée.)* Note (*) de MM. **Karl Rawer** et **Charley Taïeb**, présentée par M. Louis de Broglie.

De nombreuses méthodes ont été élaborées à ce jour pour la détermination des profils de densité électronique [1]. Ces méthodes permettent de faire les calculs avec une bonne précision, qui est souvent réduite par la qualité plus ou moins bonne de l'ionogramme. De plus, les calculs sont laborieux.

Le but de la présente méthode est de déterminer les profils plus rapidement, quoique avec une précision moindre, et d'utiliser un certain nombre de paramètres accumulés dans les bulletins ionosphériques.

On suppose que la répartition de la densité électronique en fonction de l'altitude a une forme parabolique pour chaque couche de l'ionosphère. Cette forme est d'autant plus près de la réalité qu'on se trouve au voisinage de la fréquence critique de la couche.

On suppose, en outre, dans ce premier travail, qu'il ne figure qu'une seule couche F dans l'ionogramme (donc de nuit).

Données : On n'utilisera pas les ionogrammes mais les paramètres suivants qui sont prélevés au cours du dépouillement :

h' F, hauteur de la base de la région F;

$f_0 F_2$, la fréquence critique de la couche qu'on désignera par f_c dans les calculs;

M (3 000) F_2, le rapport de la fréquence maximale utilisable pour une propagation de 3 000 km par l'intermédiaire de la couche F_2, à la fréquence critique de cette couche. On le désignera par $M = (MUF/f_c)$.

Exposé de la méthode. — On peut négliger l'influence du champ magnétique terrestre pour l'ionogramme d'une station située près de l'équateur magnétique terrestre. Le profil virtuel est alors donné par

$$h'(f) = \frac{Z_0}{2}\frac{f}{f_c}\operatorname{Log}\left(\frac{f_c+f}{f_c-f}\right) + h_0, \qquad (1)$$

où Z_0 est l'épaisseur de la couche, h_0 la hauteur de la base déduite de h' F après correction.

Le profil réel est donné par

$$Z = Z_0\left[1 - \sqrt{1 - \frac{f_2}{f_c^2}}\right] + h_0 \qquad (2)$$

et la condition de réflexion $f_0 = f$; f_0 est la fréquence de plasma; la densité électronique N fonction de Z est proportionnelle à f_0^2.

Dans cette équation on connaît f_c et h_0; Z_0 est inconnue. Nous utilisons la troisième donnée M pour déterminer Z_0.

M est déterminé au cours du dépouillement à l'aide de la courbe de transmission ([2]) tracée sur un calque qu'on fait glisser sur l'ionogramme jusqu'à ce qu'elle soit tangente au profil virtuel.

La méthode que nous allons appliquer est indépendante de l'interprétation physique de cette courbe parce que nous reconstruisons le procédé d'application de cette courbe à l'ionogramme comme il est utilisé par les observateurs des stations ionosphériques.

En n'utilisant que deux constantes nous avons trouvé la forme suivante qui se rapproche très bien de la courbe de transmission standard

(3) $$h' = -b_1 \,\text{séc}^2\,\Phi + \frac{b_2}{\text{séc}\,\Phi - 1},$$

avec

$$b_1 = 2{,}05 \text{ km}, \qquad b_2 = 865 \text{ km},$$

Φ est l'angle d'attaque de l'ionosphère d'une onde f' qui se réfléchit à la même hauteur virtuelle qu'une onde f se propageant à la verticale. Ces trois grandeurs sont reliées par la loi de la sécante

$$\frac{f'}{f} = \text{séc}\,\Phi.$$

L'expression (3) s'écrit donc

(4) $$h'_1(f) = -b_1 \frac{f'^2}{f^2} + b_2 \frac{f}{f' - f}.$$

Désignons l'équation (1) par $h'_2(f)$. Pour exprimer que ces deux courbes sont tangentes on écrit qu'elles ont des dérivées égales

$$\frac{dh'_1}{df} = \frac{dh'_2}{df},$$

(5) $$2\,b_1 \frac{f'^2}{f^3} + b_2 \frac{f'}{(f' - f)^2} = \frac{Z_0}{2 f_c}\left[\frac{2 f_c f}{f_c^2 - f^2} + \text{Log}\left(\frac{f_c + f}{f_c - f}\right)\right].$$

On peut aussi écrire que ces deux courbes se rencontrent en un point $h'_1(f) = h'_2(f)$, soit

(6) $$-b_1 \frac{f'^2}{f^2} + b_2 \frac{f}{f' - f} = \frac{Z_0}{2} \frac{f}{f_c} \text{Log}\left(\frac{f_c + f}{f_c - f}\right) + h_0.$$

Si nous remplaçons dans (5) et (6) f' par Mf_c et (f/f_c) par u, nous avons

(7) $$-2\,b_1 \frac{M^2}{u^2} + 2\,b_2 \frac{u}{M - u} - 2\,h_0 = Z_0\, u \,\text{Log}\left(\frac{1 + u}{1 - u}\right),$$

(8) $$4\,b_1 \frac{M^2}{u^3} + 2\,b_2 \frac{M}{(M - u)^2} = Z_0\left[\frac{2\,u}{1 - u^2} + \text{Log}\left(\frac{1 + u}{1 - u}\right)\right].$$

Éliminons Z_0 entre ces deux équations

$$(9) \qquad \frac{(M-u)\left[b_2 u^3 - h_0 (M-u) u^2 - b_1 M^2 (M-u)\right]}{b_2 M u^3 + 2 b_1 M^2 (M-u)^2} = \frac{\operatorname{Log}\left(\frac{1+u}{1-u}\right)}{\frac{2u}{1-u^2} + \operatorname{Log}\left(\frac{1+u}{1-u}\right)}.$$

Désignons le premier membre par K (u), le deuxième par L (u). Fixons à h_0 et à M une valeur, nous pourrons tracer sur un graphique la courbe K (u). Sur ce graphique traçons L (u). L'intersection des deux courbes nous donnera une valeur de u qui satisfait à l'équation (9). Par ailleurs l'équation (8) s'écrit

$$(10) \qquad Z_0 = \frac{4 b_1 \frac{M^2}{u^3} + 2 b_2 \frac{M}{(M-u)^2}}{\frac{2u}{1-u^2} + \operatorname{Log}\left(\frac{1+u}{1-u}\right)}.$$

Ayant donné à M la même valeur que précédemment on peut tracer sur un graphique Z_0 en fonction de u. La valeur de u, lue par l'intersection de K (u) et L (u) est lue sur la courbe (10) dont l'ordonnée donne la valeur cherchée Z_0.

On tracera un réseau de courbes K (u) pour différentes valeurs de h_0 et M et une courbe L (u) ainsi qu'un réseau de courbes Z_0 (u) pour différentes valeurs de M.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) J. O. THOMAS, *Proc. I. R. E.*, février 1959, p. 162.

(2) NEWBERN SMITH, *Proc. I. R. E.*, 27, 1939, p. 332.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence, chez les arbres, de l'âge des blessures sur leur cicatrisation.* Note (*) de M. **Roger Buis**, présentée par M. Raoul Combes.

Chez certaines espèces ligneuses, un ralentissement de l'activité cicatricielle se manifeste à partir de la deuxième année. En outre, la cicatrisation est plus faible si les mesures sont faites au niveau d'anciennes cicatrices.

Chez les animaux, il est relativement aisé d'étudier la vitesse de cicatrisation, c'est-à-dire de connaître la quantité de tissus cicatriciels formés en fonction du temps. Des équations de cicatrisation ont été ainsi proposées, faisant intervenir divers paramètres, tels que l'âge de l'individu et la surface de la plaie [1].

Chez les végétaux, le problème ne saurait être traité de la même manière, car l'activité physiologique dépend beaucoup des conditions climatiques, en particulier lorsqu'il s'agit d'arbres soumis aux rythmes saisonniers, comme ce fut le cas dans nos expériences. Il est alors difficile d'utiliser la variable « temps ».

Le problème que nous exposons est de savoir si l'activité cicatricielle varie en intensité selon l'âge des blessures. Considérant des plaies dont la cicatrisation complète demande deux ou trois années par exemple, la croissance relative des tissus cicatriciels est-elle identique durant ces différentes années ?

Pour cela, nous ne pouvons pas utiliser les valeurs brutes données par les mesures de surfaces de tissus cicatriciels, car il est connu que les plaies de petite taille cicatrisent *relativement* plus que celles de taille supérieure. Ainsi, chez le Platane (*Platanus acerifolia* Willd.), durant les 50 premiers jours, une plaie de 100 mm^2 présente une surface cicatrisée moyenne de 91,66 %; pour une blessure de 2 000 mm^2, le pourcentage de cicatrisation n'est que de 32,98.

Les méthodes statistiques [2] permettent de résoudre ce problème par le calcul des *régressions* entre $x =$ surface des plaies au temps T_k, et $y =$ surface des tissus cicatriciels formés entre les temps T_k et T_{k+1} (c'est-à-dire l'accroissement de cicatrisation durant cette période). Nous avons toujours eu des régressions significatives et, par ailleurs, les variances résiduelles (erreur) des régressions prises deux à deux ne sont pas différentes. Ceci permet donc d'adopter comme critères de l'activité cicatricielle les coefficients de régression b_y/x, qu'il suffit alors de comparer entre eux, aux différents temps, en utilisant le test classique t.

Dans nos expériences, il s'agit de blessures de forme rectangulaire ou carrée, effectuées au printemps sur le tronc de divers arbres, par enlèvement d'un fragment d'écorce, puis grattage du bois mis à nu afin de détruire

toute trace de cambium au centre des plaies. Les mesures se font par planimétrie de relevés photographiques. Lorsque le diamètre du tronc l'exige, des corrections sont apportées pour tenir compte des déformations de surface dues à la courbure.

Ayant pratiqué des blessures de différentes tailles (100, 255, 600, 1 200 et 2 000 mm²), il est possible de comparer les régressions aux divers temps en faisant porter les calculs sur des plaies de taille analogue. Ainsi, chez l'Érable plane (*Acer platanoïdes* L.), au début du printemps de la deuxième année, les plaies ne mesurent plus que de 240 à 1 207 mm². La comparaison de la cicatrisation à cette époque avec celle observée au printemps de la première année, se fera donc en utilisant seulement au temps initial les plaies de 255 à 1 200 mm². Cette manière d'opérer permet d'éviter les erreurs dues à l'influence de la surface de la plaie sur la quantité de cicatrisation.

Chez le Platane, aucune différence n'apparaît entre les deux premières années. Par contre, l'Érable plane nous a donné les résultats suivants, pour des périodes de 50 jours (fin mai à mi-juillet) :

1re année : $b = 0,38$ } différence significative :
2e » : $b = 0,23$ } $t = 2,51$ (seuil de 5 % = 2,16).

Chez cette espèce, nous pouvons donc conclure à un léger mais significatif ralentissement de l'activité cicatricielle la deuxième année.

Ce phénomène est encore plus net chez le Tilleul (*Tilia platyphyllos* Scop.). Des plaies de 1 200 mm² cicatrisent, durant l'ensemble de la première année, à un taux moyen de 38,63 %. En raison de l'augmentation du pourcentage de cicatrisation lorsque les blessures ont une surface plus réduite, on pourrait s'attendre à la fermeture complète des plaies en deux ans. Or, elles n'ont achevé leur cicatrisation que durant la sixième année.

Il faut noter que ce ralentissement de la cicatrisation se serait peut-être manifesté également chez le Platane si nous avions opéré sur des plaies plus grandes, c'est-à-dire dont la cicatrisation aurait nécessité trois ou quatre années, au lieu de deux.

Dans une autre expérience, nous avons comparé les cicatrisations de blessures faites sur une écorce normale et sur d'anciennes plaies fermées depuis deux à trois ans. Chez ces dernières, la nouvelle cicatrisation a donc lieu au niveau des anciens tissus cicatriciels. Les pourcentages de cicatrisation obtenus chez le Sycomore (*Acer pseudo-platanus* L.), pour une période de 70 jours, sont les suivants :

Blessures sur écorces normales ..... 35,52 % } différence significative :
» anciennes cicatrices ... 22,17 % } $t = 3,96$ (seuil de 5 % = 2,57).

Avec l'Érable plane, nous avons des valeurs analogues, respectivement 20,38 et 14,66 %.

Conclusions. — Nous avons pu mettre en évidence les deux faits essentiels suivants :

1° ralentissement de l'activité cicatricielle à partir de la deuxième année, au moins chez certaines espèces;

2° cicatrisation plus faible si les plaies sont faites au niveau d'anciennes cicatrices.

Cette dernière observation, tout particulièrement, permet d'écarter les explications basées sur des différences de climat d'une année à l'autre, car elle fut notée dès la première saison. D'ailleurs, tous nos arbres étaient irrigués d'une manière régulière durant les différentes années.

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées, soit d'ordre histologique (conduction de la sève au sein des tissus cicatriciels), soit d'ordre biochimique (accumulation d'inhibiteurs dans les tissus au fur et à mesure que se déroule le processus de cicatrisation). Quant à l'existence de « substances de plaies » ou de tout autre « stimulus traumatique », surtout actifs, évidemment, au début du phénomène, elle ne saurait rendre compte du deuxième fait rappelé ci-dessus.

Quoi qu'il en soit, il semble bien que la relation existant entre l'intensité de la cicatrisation et l'âge des tissus cicatriciels, dépende, entre autres facteurs :

— de la taille initiale des blessures, c'est-à-dire de la durée nécessaire à la cicatrisation complète;

— de l'espèce botanique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) Lecomte du Nouy, *Le Temps et la Vie*, Paris, Gallimard, 1936, p. 105-153.

(2) M. le Professeur R. Huron, Directeur du Laboratoire de Statistique de la Faculté des Sciences de Toulouse, nous a aidé de ses conseils.

(*École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse,*
145, avenue de Muret.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution de la teneur en acides gras et résiniques dans le bois de la tige principale du Pin maritime.* Note (*) de Mme **Colette Bernard-Dagan**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les acides gras et résiniques varient dans le bois de la tige principale du Pin maritime en fonction du niveau et selon l'époque de l'année. Dans le bois du tronc, à la mi-hauteur et à la base, il existe un balancement saisonnier remarquable entre les acides résiniques libres et les acides gras combinés. Les résines, présentes dans le bois en quantité très faible à la fin de l'hiver, s'accumulent au printemps, atteignent leur taux maximal en été et diminuent de nouveau dès l'automne. Le taux maximal d'été est plus important et plus précoce, à la partie intermédiaire de la tige (juillet) qu'à la base (septembre). Les lipides obéissent à un rythme saisonnier inverse, avec maximum d'hiver et minimum d'été. Les acides gras libres et les acides résiniques combinés sont présents dans le bois en faibles quantités. Les substances insaponifiables demeurent à un taux pratiquement constant quels que soient les niveaux et l'époque de l'année.

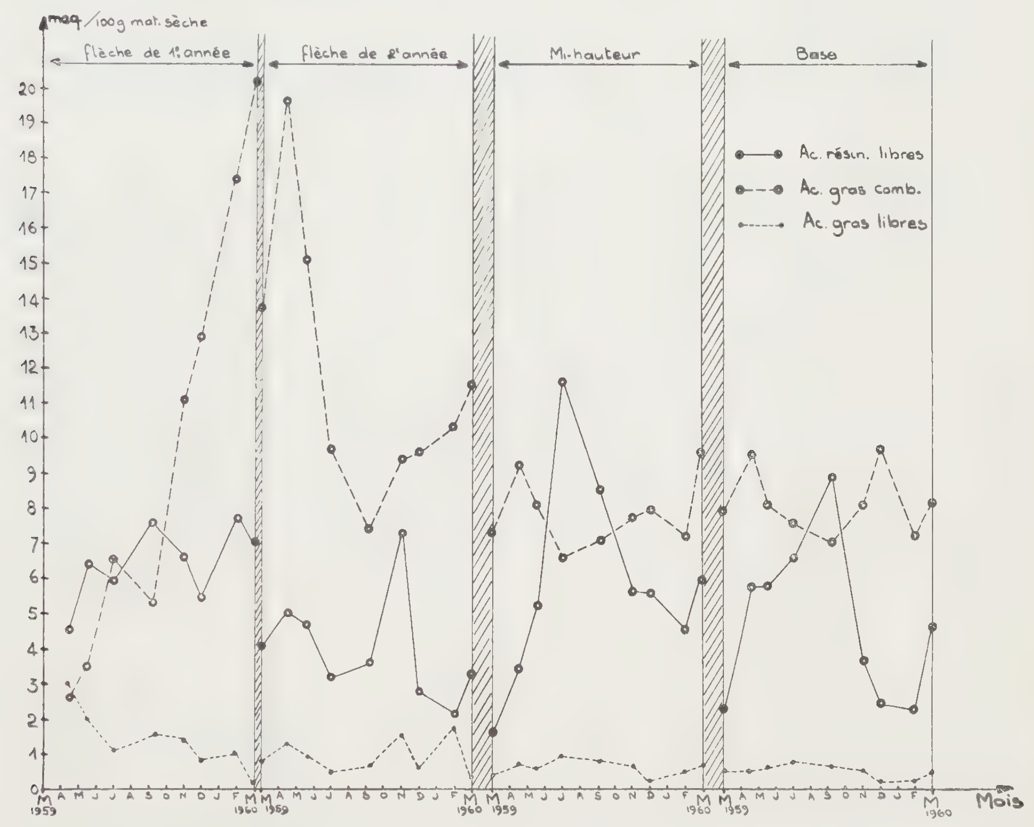
Après une étude sur l'évolution des substances glucidiques, lipidiques et résiniques dans les pseudophylles du Pin maritime (1), nous avions observé que les résines n'apparaissaient pas comme des substances de déchet et émis l'hypothèse qu'elles pouvaient jouer un rôle dans l'équilibre lipido-glucidique de ces organes. Il importait donc de poursuivre l'étude du métabolisme de ces arbres en suivant l'évolution de ces composés dans la tige principale de l'arbre. Dans ce but, cinq jeunes pins d'une dizaine d'années (2) ont été régulièrement abattus entre le 3 mars 1959 et le 14 mars 1960. La tige principale des arbres était débitée en quatre tronçons : la flèche de 1re année (3), la flèche de 2e année (4), un rondin prélevé à la mi-hauteur (5), un autre à la base (6). Au laboratoire, des échantillons homogènes de ce bois étaient constitués, immédiatement fixés, puis analysés d'après la méthode mise au point pour les pseudophylles (1). La figure 1 représente les résultats les plus significatifs de ces analyses.

1. *Acides résiniques libres.* — Dès sa formation, le bois contient une très grande quantité d'acides résiniques, mais leurs variations annuelles sont peu importantes dans ce bois de flèche de 1re année et ne semblent pas obéir à des facteurs saisonniers. Leur taux s'abaisse ensuite de façon très sensible pendant le printemps et l'été de la seconde année, s'accroît passagèrement en novembre et atteint sa valeur minimale en hiver.

Dans le bois du tronc, à la mi-hauteur et à la base, les acides résiniques se trouvent en quantité très faible à la fin de l'hiver. Ils s'accumulent d'une manière très intense pendant tout le printemps et l'été. Ce maximum est atteint dès le mois de juillet à la mi-hauteur, mais il ne parvient que plus tardivement à la base, en septembre. De plus, cet enrichissement du bois en résines est beaucoup plus intense à la mi-hauteur (11,58 méquiv) qu'à la base (8,89 méquiv). A l'automne, les résines diminuent fortement dans le bois.

2. *Acides gras libres.* — Ces substances se trouvent en faible quantité dans le bois et y subissent des variations peu sensibles. Cependant, elles sont présentes à un taux plus élevé dans le bois très jeune de la flèche au cours du printemps de la 1[re] année.

3. *Acides résiniques combinés.* — Le taux des acides résiniques présents à l'état combiné est toujours très faible et sensiblement constant.



Variations des acides résiniques libres, des acides gras combinés et des acides gras libres (exprimés en milliéquivalents d'acide pour 100 g de matière sèche) du 3 mars 1959 au 14 mars 1960 dans les flèches de 1[re] et de 2[e] années, à la mi-hauteur et à la base de la tige principale du Pin maritime.

4. *Acides gras combinés.* — A la mi-hauteur et à la base, les variations annuelles (*fig.* 1) de la teneur du bois en acides gras combinés sont inverses de celles relatives aux acides résiniques.

Le taux minimum de l'année s'observe en juillet à la mi-hauteur, en septembre à la base, lorsqu'est atteinte la plus grande richesse en résines. A cette régression estivale des réserves lipidiques succède une accumulation d'hiver et c'est au moment où les résines sont à leur taux le plus bas, que l'accumulation des acides gras combinés est la plus importante.

Dans le bois plus jeune de la flèche de 2[e] année, les acides gras combinés obéissent au même rythme saisonnier : à une énorme accumulation

hivernale, succède une régression de printemps qui se poursuit pendant tout l'été. En septembre, la synthèse des lipides reprend, très intense. Mais si les variations obéissent au même rythme saisonnier, elles se font sentir dans le bois de la flèche de 2e année avec une amplitude beaucoup plus grande que dans le bois plus âgé.

Dans la flèche de 1re année, on observe une accumulation continue des acides combinés depuis sa formation (fin avril 1959) jusqu'à l'année suivante (mars 1960) ([7]).

5. *Insaponifiables.* — Leurs variations sont très faibles et l'on peut considérer le taux en substances insaponifiables comme constant à un niveau donné.

En conclusion, le bois jeune (flèches de 1re et de 2e années) présente une composition chimique légèrement différente de celle du bois plus âgé et son comportement au cours des saisons rappelle les phénomènes que nous avons observés chez les pseudophylles.

Par contre, le métabolisme du bois de la mi-hauteur et de la base de l'arbre est caractérisé par un balancement saisonnier remarquable entre les acides résiniques libres et les acides gras combinés. Ces fluctuations saisonnières inverses des résines et des lipides observées dans le bois de la tige principale du Pin maritime viennent confirmer l'hypothèse émise d'après des résultats antérieurs ([1]) selon laquelle les acides résiniques semblent pouvoir être réversiblement transformés en acides gras et jouer un rôle dans le métabolisme du Pin maritime.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) C. Bernard-Dagan, *Thèse*, Bordeaux, 1958.

([2]) On sait que le bois de cœur et le bois d'aubier ont une constitution différente. Par ce choix d'arbres jeunes, dépourvus de bois mort, on évite une telle distinction entre les deux zones.

([3]) Partie terminale de la tige principale qui, encore à l'état de bourgeon écailleux en mars 1959, s'accroît au cours du printemps et atteint sa taille définitive en juillet 1959.

([4]) Partie de la tige principale s'étant développée au cours de l'année précédente.

([5]) Rondelle prélevée exactement à mi-distance entre le niveau du sol et l'extrémité supérieure de la « flèche de 2e année ».

([6]) Au ras du sol.

([7]) Par ces divers caractères (taux élevé des acides résiniques et des acides gras libres, comportement des acides gras combinés) le métabolisme des substances grasses et résineuses dans le bois jeune de la flèche de 1re, puis de 2e année, est en tous points semblable à celui des pseudophylles de 1re et de 2e années.

(*Laboratoire de biologie végétale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Phénomènes d'induction histogénétique provoqués par des tissus normaux et tumoraux.* Note (*) de Mlle **Kiyoko Kuroda**, transmise par M. Roger Gautheret.

Si l'on greffe des fragments de tissus normaux de Scorsonère sur des tronçons de xylème de racine de cette espèce, on observe une jonction des zones génératrices néoformées du greffon et du sujet. Des tissus de crown-gall greffés sur du xylème provoquent des processus de néoformation plus intenses, caractérisés par la production de faisceaux cribro-vasculaires.

Camus et Gautheret [1], [2], [3] ont établi que des tissus tumoraux greffés sur des tissus normaux exercent sur ceux-ci des phénomènes d'induction histogénétique et, qu'en outre, les propriétés tumorales du greffon sont transmises au sujet. D'autre part, des fragments de tissus de crown-gall greffés sur des segments de tiges peuvent provoquer la néoformation de volumineuses protubérances [4].

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre cette étude au point de vue histologique. Nous avons greffé, sur des tranches de xylème de racines de Scorsonère, des fragments de xylème de racines, des fragments de tissus normaux ayant subi de nombreux repiquages, et des tissus de crown-gall. Des témoins furent constitués par des tranches de xylème non greffées.

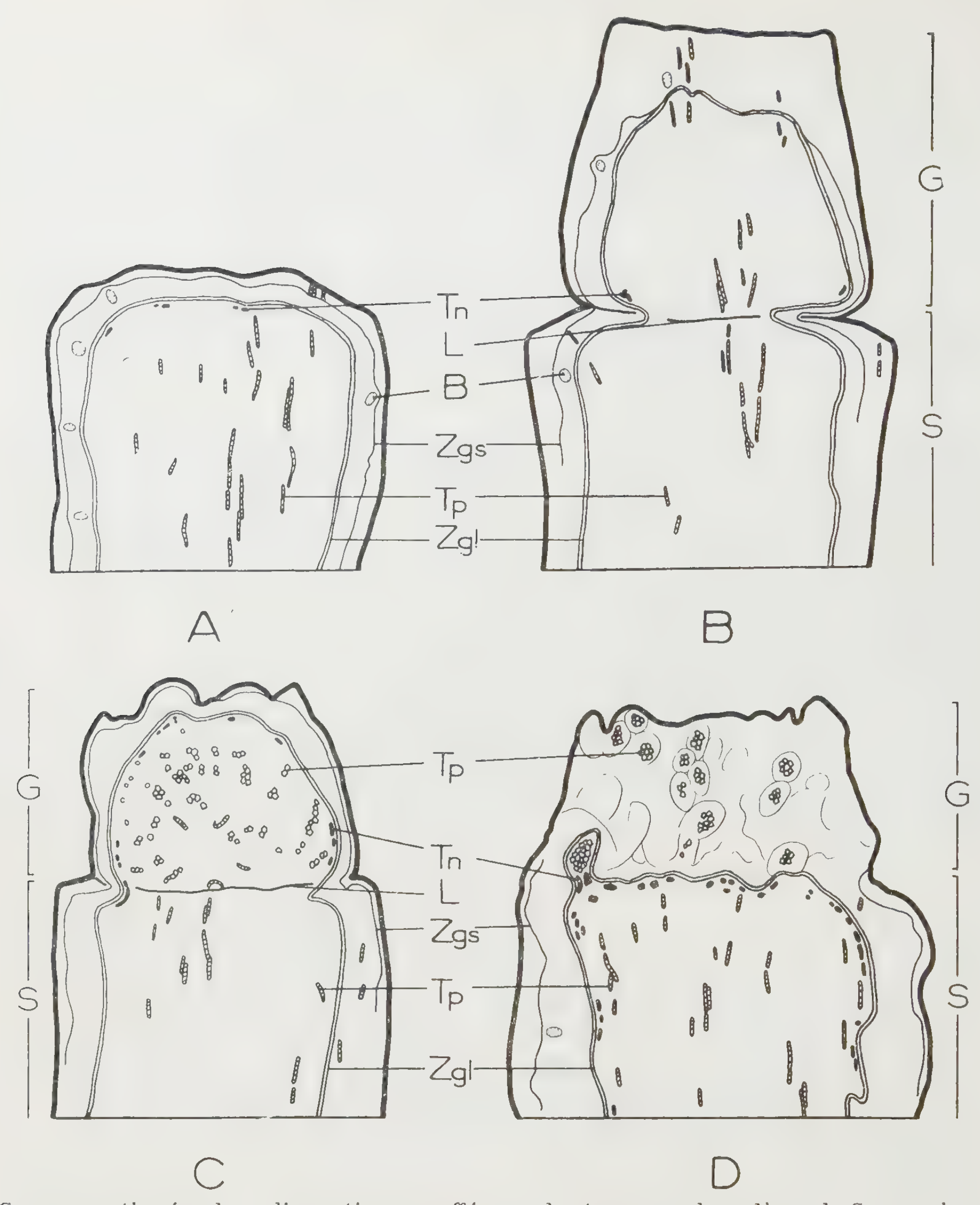
Les greffages ont été réalisés d'une manière telle que la face radiculaire du greffon soit appliquée contre la face foliaire du sujet. Les fragments ainsi greffés furent cultivés pendant 26 jours dans un milieu minéral glucosé (5 %), gélosé, dépourvu de substances stimulantes.

Des observations histologiques ont montré que le témoin qui était formé par un fragment de xylème s'entourait d'un cal assez mince au sein duquel s'organisait une zone génératrice continue produisant, vers l'extérieur, une couche uniforme de phloème et, vers l'intérieur, des trachéides (*fig.* 1 A). Fréquemment un second cambium de type subérophellodermique s'établissait à l'extérieur de cette zone génératrice libéro-ligneuse.

Si l'on greffait des fragments de xylème sur d'autres fragments de xylème on observait une continuité nette des zones génératrices néoformées, aussi bien de la zone génératrice libéro-ligneuse que de celle de type subérophellodermique (*fig.* 1 B).

Lorsque le greffon provenait d'une souche normale, les zones génératrices néoformées du greffon et du sujet se rejoignaient de la même manière que précédemment et quelques trachéides se différenciaient au niveau de la soudure (*fig.* 1 C).

Enfin, des tissus de crown-gall greffés provoquaient, en face du greffon, dans la partie foliaire du sujet, la néoformation d'un cal volumineux



Coupes pratiquées dans divers tissus greffés sur des tronçons de xylème de Scorsonère.

A. Témoin constitué par une tranche de xylème non greffée : l'explantat s'est entouré d'un cal dans lequel se sont développées deux zones génératrices dont l'une (la plus interne) a produit vers l'extérieur une couche de phloème et vers l'intérieur quelques trachéides.

B. Greffe de deux fragments de tissus normaux : les zones génératrices néoformées du greffon qui est constitué par un fragment de xylème sont en continuité avec celles du sujet

C. Greffe d'un fragment de souche normale sur une tranche de xylème : les zones génératrices du greffon se joignent aux zones génératrices correspondantes du sujet.

D. Greffe d'un fragment de tissus de Grown-gall sur du xylème. Le greffon a provoqué la formation, par le sujet, d'un cal volumineux au sein duquel se sont développées des formations cribrovasculaires. On ne peut distinguer la ligne de soudure. Remarquer que le tissu de Crown-gall n'a pas produit de zones génératrices.

G, greffon; S, sujet; Tn, trachéides néoformées; Tp, trachéides préexistantes; Zgl, zone génératrice libéro-ligneuse néoformée; Zgs, zone génératrice subérophellodermique néoformée; B, ébauches de bourgeons; L, ligne de soudure de la greffe.

au sein duquel s'organisaient des faisceaux cribro-vasculaires disposés de telle sorte que la partie vasculaire soit tournée vers l'intérieur et la partie libérienne vers l'extérieur. De plus, on observait souvent des formations cribro-vasculaires présentant l'aspect de nodules. Ce type de greffe réalisé avec des tissus de crown-gall était très intime car la soudure cessait d'être visible au bout de quelques semaines (*fig.* 1 D).

Nous pouvons donc conclure que, dans le cas des tissus normaux greffés, la jonction entre les zones génératrices du greffon et celles du sujet résulte d'un phénomène d'induction provoqué par la zone génératrice néoformée dans le greffon. Dans le cas des tissus de crown-gall greffés sur des tissus normaux les phénomènes d'induction aboutissent à des structures bien différentes de celles obtenues sous l'influence de tissus normaux. Les tissus de crown-gall ont donc des propriétés histogénétiques très particulières.

Il nous a paru intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus sur des tissus de Topinambour qui, comme l'a montré Gautheret ([5]), sont incapables de se développer en l'absence de substances stimulantes. Lorsque le greffon est constitué par un fragment de xylème ou par des tissus d'une souche normale de Topinambour, il ne provoque pas de phénomènes d'induction dans le sujet. Au contraire, quand on greffe un fragment de tissus de crown-gall de Topinambour sur un tissu normal, il provoque la néorformation par celui-ci de volumineux cals qui renferment des faisceaux et des nodules cribro-vasculaires. Ces résultats confirment les observations faites sur Scorsonère à savoir que les tissus de crown-gall manifestent des propriétés excito-formatrices très intenses.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

([1]) G. Camus et R. J. Gautheret, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 15-16.

([2]) G. Camus et R. J. Gautheret, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 744.

([3]) G. Camus et R. J. Gautheret, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 769-771 et 771-773.

([4]) R. S. de Ropp, *Amer. J. Bot.*, 34, 1947, p. 248-261.

([5]) R. J. Gautheret, *Rev. Gén. Bot.*, 60, 1953, p. 129-173 et 193-238.

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide indol-acétique et de l'extrait de levures sur la restauration du pouvoir de prolifération de cultures de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant été irradiées par les rayons X.* Note (*) de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'acide indol-acétique, même à forte concentration, ne restaure pas le pouvoir de prolifération de cultures de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant été irradiées par une dose de 1000 r de rayons X (débit de 100 r/mn). Par contre, une restauration appréciable est notée avec un extrait de levures à 1/1000e.

Les recherches de Waggoner et Dimond [1] ont indiqué que la substance de croissance élaborée par les tissus de crown-gall serait altérée par le rayonnement du cobalt 60. Cette affirmation a été confirmée par les travaux de Klein et Vogel [2] : ces auteurs ont en effet constaté qu'un apport exogène de 5 mg par litre d'acide indol-acétique pouvait lever l'inhibition de croissance provoquée par une dose de 1000 r de rayons X (250 kV, 15 mA, débit de 10 r/mn). Nous avons repris ce travail en utilisant des tissus de crown-gall de Scorsonère qui sont aussi sensibles que ceux de Soleil au rayonnement d'un tube à rayons X (250 kV, 12 mA, muni d'un filtre en aluminium de 2 mm d'épaisseur) [3]. La dose totale fut de 1000 r et le débit, à la distance de 45 cm, de 100 r/mn (dose mesurée exactement par un dosimètre Dosix CGR).

Les tissus provenaient d'une souche entretenue depuis de nombreuses années sur un milieu dépourvu d'auxine. Après trois passages sur divers milieux, des colonies ayant subi le 4e repiquage depuis 20 jours furent pesées, irradiées puis transférées, soit sur un milieu minéral glucosé (5 %) et gélosé, soit sur le même milieu additionné de 5 mg par litre d'acide indol-acétique (AIA, 5.10^{-6}); d'autres colonies entretenues sur un milieu contenant 5 mg d'acide indolacétique par litre furent soumises à l'irradiation, puis maintenues sur le même milieu et une troisième série de colonies furent également cultivées sur auxine mais ne subirent pas d'irradiation. Les mêmes essais furent réalisés en utilisant un milieu additionné d'extrait de levures « DIFCO » à 1/1000e. L'accroissement de poids frais a été évalué 40 jours après l'irradiation; les résultats sont consignés dans le tableau I.

L'examen de ce tableau montre qu'un apport exogène d'acide indol-acétique (5 h après irradiation) ne lève pas l'inhibition provoquée par les rayons X, tandis que l'extrait de levures à la concentration de 1/1000e la lève partiellement. On peut voir d'autre part, que les cultures entretenues sur un milieu contenant 5.10^{-6} d'acide indol-acétique durant les trois passages précédant l'irradiation ne manifestent pas une radiorésistance plus forte que ceux entretenus sur un milieu dépourvu de cette substance. Dans les conditions de notre expérience, l'acide indol-acétique ne cons-

TABLEAU I.

Influence de substances de croissance sur le développement de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant été traités par des rayons X.

	Traitements subis par les tissus.					Accroissement de poids frais pendant les 40 derniers jours de l'expérience		
	Passages 1 à 3.	Passage 4 (60 jours).						
	Facteurs de croissance.	Facteurs de croissance (20 jours).	Irradiation (r).	Facteurs de croissance.	Nombre de cultures.	en mg.	en % par rapport au témoin cultivé sans acide indol-acétique.	Poids sec / Poids frais (%).
Témoins	0	0	0	0	48	4 412	100	9,2
	0	0	0	AIA 5.10^{-6}	24	5 021	114	9
	AIA 5.10^{-6}	AIA 5.10^{-6}	0	AIA 5.10^{-6}	24	4 425	100	9,7
	0	0	0	Extrait de levures à 1 ‰	24	4 739	107	7,2
Irradiés	0	0	1 000	0	24	1 444	32,7	10
	0	0	1 000	AIA 5.10^{-6}	24	1 741	40	13
	AIA 5.10^{-6}	AIA 5.10^{-6}	1 000	AIA 5.10^{-6}	24	1 506	34	11,2
	0	0	1 000	Extrait de levures à 1 ‰	24	2 639	60	8,9

tituait donc pas une substance radioprotectrice vis-à-vis de la prolifération des tissus de crown-gall de Scorsonère [4].

Nous avons entrepris une seconde série d'expériences en fournissant de l'acide indol-acétique aux tissus seulement après leur irradiation : les résultats furent conformes à ceux de l'essai précédent. En effet, l'acide indol-acétique n'a pas levé l'inhibition de croissance provoquée par les rayons X (tableau II).

Les expériences ont été poursuivies par l'étude du repiquage des colonies irradiées : les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau III.

L'examen de ce tableau montre qu'au cours du passage suivant l'irradiation la croissance des colonies, même sur milieu additionné d'acide indol-acétique à 5.10^{-6}, continue à fléchir.

Au contraire, les cultures entretenues sur milieu additionné d'extrait de levures à 1/1000[e] recouvrent très vite une croissance normale. Cette récupération s'opère, même si au cours du passage suivant l'irradiation, les cultures ont été repiquées sur un milieu dépourvu de substance stimulante : l'extrait de levures provoque donc bien une restauration de l'activité des cultures.

En résumé, dans les conditions de nos expériences, le métabolisme de l'acide indol-acétique ne semble pas être le seul perturbé par les rayons X, puisqu'un apport exogène de cette substance, même à forte concentration, ne modifie pas le comportement des cultures irradiées; le fait que l'emploi

d'extrait de levures permet une restauration de la prolifération des colonies indique qu'une substance contenue dans cet extrait jouerait un rôle dans la restauration de l'activité des tissus traités par les rayons X. On peut se demander si cette propriété ne serait pas due à la vitamine B_1 que renferme en abondance l'extrait de levures. Cette hypothèse est assez vraisemblable car on sait que les tissus de crown-gall de Scorsonère sont très sensibles à l'action stimulante de cette vitamine. Mais il peut s'agir d'un autre facteur contenu dans l'extrait de levures comme les acides nucléiques ; nous allons essayer de résoudre cette question.

TABLEAU II.

Influence de substances de croissance sur le développement de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant été traités par des rayons X.

	Facteurs de croissance fournis au tissus.					Accroissement de poids frais pendant les 40 jours suivant l'irradiation.	
	Passages 1 à 3.	Passage 4.					
	Facteurs de croissance.	20 jours.	Irradiation (r).	40 jours.	Nombre de cultures.	en mg.	en % par rapport au témoin 0.
Témoins...	0	0	0	0	24	2 670	100
	0	0	0	AIA 5.10^{-6}	24	1 875	70
Irradiés....	0	0	1 000	0	24	803	30
	0	0	1 000	AIA 5.10^{-6}	24	824	31

TABLEAU III.

Accroissement de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant subi l'action de rayons X.

	Facteurs de croissance fournis aux tissus.		Accroissement des poids frais.	
	4e passage (60 jours) irradiation au 20e jour.	5e passage (*) (60 jours).	Accroissement en % des témoins à la fin du 4e passage.	Accroissement en % des témoins au cours du 5e passage.
Témoins.........	0	0	100	100
	AIA 5.10^{-6}	AIA 5.10^{-6}	114	72
	Extrait de levures	Extrait de levures	100	453 (1 mois)
	» »	» »	100	110
Irradiés (1 000 r)...	0 (**)	0	50	50
	0 (**)	0	70	62
	AIA 5.10^{-6}	AIA 5.10^{-6}	50	41
	Extrait de levures	Extrait de levures	60	386 (1 mois)
	» »	» »	74	104

(*) Parmi les cultures irradiées nous avons choisi, pour ce passage, 12 colonies d'aspect normal ; les évaluations ont été effectuées sur ces colonies triées pour le repiquage.

(**) On a préparé deux lots identiques afin d'obtenir une répétition,

(*) Séance du 11 juillet 1960.

(1) P. E. WAGGONER et A. E. DIMOND, *Amer. J. Botany*, 39, 1952, p. 679-684.
(2) R. M. KLEIN et H. VOGEL Jr., *Plant physiology*, 31, 1955, p. 17-22.
(3) R. JONARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2664.
(4) E. THERMA et M. SEPPALA, *Physiol. Plantarum*, 12, n° 4, 1959, p. 716-719.

PHYTOCHIMIE. — *Sur la 17 α-nériifoline.*
Note (*) de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

En utilisant une technique due à Reichstein ([1]), nous avons récemment ([2]) obtenu la 17-αdigitoxigénine par isomérisation de la digitoxigénine. Nous nous sommes demandé si la même méthode pourrait être utilisée pour l'obtention directe de glycosides de la 17 α-digitoxigénine ([3]), et particulièrement de la 17 α-nériifoline dont nous avions besoin pour d'autres recherches. Rappelons que la méthode de Reichstein consiste à chauffer vers 120° une solution dans le diméthylformamide de la génine à isomériser, le catalyseur d'isomérisation étant un mélange de paratoluènesulfonate de sodium et d'acétate de sodium. Dans la nériifoline que nous nous proposions d'isomériser, la liaison entre le glucide (thévétose) et l'aglucone (digitoxigénine) est particulièrement solide : une scission de l'ose est peu vraisemblable au cours du chauffage. Des essais préliminaires nous ont montré que l'isomérisation n'est jamais totale; comme d'autre part un chauffage très prolongé conduit à la formation de produits très colorés, nous avons finalement opéré en maintenant durant 24 h vers 117-120° une solution contenant : diméthylformamide, 35 ml; nériifoline, 3 g; para-anisolsulfonate de sodium, 1g; acétate de sodium, 0,8g; primitivement, nous avions dilué la solution précédente dans du butanol normal, afin de faciliter le réglage du chauffage; nous avons finalement renoncé à l'emploi du butanol dont les traces résiduaires gênent les chromatographies ultérieures. Après isomérisation et distillation sous vide du diméthylformamide, la solution chloroformique du résidu a été chromatographiée sur alumine faible.

La 17 α-nériifoline passe en tête avec le chloroforme pur. On la recristallise dans l'alcool à 60°; le rendement en produit pur est d'environ 30 %.

La nériifoline de départ avait les constantes suivantes : F 175°, puis 225°; $[\alpha]_D^{21}$ — 53° (méthanol), $[\alpha]_{436}^{21}$ — 96° (pyridine); la 17 α-nériifoline fond à 242°, sans premier point de fusion; $[\alpha]_D^{21}$ — 47° (méthanol); $[\alpha]_{436}^{21}$ — 90° (pyridine). $C_{30}H_{46}O_8$, calculé %, C 67,4; H 8,7; trouvé %, C 67,2; H 8,5.

Ainsi que le veut la règle de Klyne, la différence (— 354) entre les PRM de la nériifoline et de la digitoxigénine est du même ordre de grandeur que la différence (— 352) entre les PRM de la 17 α-nériifoline et de la 17 α-digitoxigénine. On remarquera également que les cardénolides décrits sont nettement plus lévogyres dans la pyridine que dans l'alcool méthylique; cette observation se vérifie pour tous les cardénolides que nous avons eus à notre disposition.

Nériifoline et 17 α-nériifoline présentent dans l'ultraviolet la bande d'absorption habituelle vers 217 mμ (log ε = 4,2) nous n'avons pas trouvé

de différence dans les absorptions ultraviolettes avec l'appareillage dont nous disposons.

Par contre, les spectres infrarouges de ces deux isomères, qui présentent tous deux les bandes classiques des hydroxyles et du cycle buténolidique, sont par ailleurs nettement différents; mais la comparaison de ces spectres avec ceux des génines correspondantes ne permet pas d'attribuer une bande caractéristique au groupement 17 α.

La 17 α-nériifoline se déplace un peu moins rapidement que la nériifoline dans les chromatogrammes sur papier imprégné de formamide (phase mobile : chloroforme, 1; benzène, 1); cette circonstance aide grandement à la purification du dérivé 17 α.

Alors que la nériifoline donne aisément un dérivé diacétylé cristallisé, il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'obtenir à l'état cristallin le dérivé acétylé de l'isomère 17 α.

Comme les autres dérivés 17 α que nous avons examinés, la 17 α-nériifoline ne colore pas le réactif de Liebermann. Nous avons également mis au point une autre réaction colorée qui distingue les dérivés normaux (17β) des dérivés 17 α : le corps à examiner est dissous dans l'acide formique pur; une demi-heure après la dissolution, on dépose une goutte de la solution sur une bande de papier et sèche à l'étuve, on pulvérise ensuite sur la bande de papier une solution de brome à 2 % dans l'acide acétique et sèche à nouveau pendant 10 mn à 80°. Avec les dérivés normaux, il apparaît alors une coloration jaune fortement fluorescente (jaune) en lumière de Wood; avec les dérivés 17 α, il n'apparaît aucune coloration, mais la tache fluoresce en bleu à la lumière de Wood. Nous montrerons ultérieurement que coloration et fluorescences sont dues à la formation intermédiaire, sous l'action de l'acide formique, d'un anhydrodérivé (entraînant la disparition du groupement OH situé en 14). Toutefois, les dérivés de la gitoxigénine donnent dans ces conditions une fluorescence bleue, par suite de la formation si aisée d'un 16.17-anhydrodérivé.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) A. Kuritzkes, J. von Euw et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1502.

(2) M. Frerejacque, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3027.

(3) A notre connaissance, quatre glycosides de 17 α-cardénolides sont décrits : la 17 α-cymarine, la 17 α-émicymarine, la 17 α-périplocymarine et le 17 α-helvéticoside. Aucun de ces composés n'a été obtenu par voie chimique.

CYTOTOXICOLOGIE. — *Étude, sur les cellules méristématiques végétales, des caractéristiques de l'activité antimitotique d'un composé anti-pyrimidique.* Note de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, transmise par M. René Fabre.

Le DG 428 exerce, sur les méristèmes radiculaires d'*Allium Sativum*, une action antimitotique de type uniquement mitoclasique, mais la zone des concentrations efficaces est très étroite et l'activité est de courte durée par suite d'une accoutumance rapide des cellules.

On sait que de nombreuses tentatives ont déjà été faites pour entraver la prolifération des cellules tumorales en bloquant la synthèse des nucléoprotéides au moyen d'analogues structuraux de divers précurseurs pouvant intervenir dans ce processus. Parmi ceux-ci, Westphal et Bierling ont préparé un dérivé de la thymine, le chlorhydrate de la chloro-2′ benzylthio-2 diméthylamino-4 méthyl-5 pyrimidine

Cl
1′—CH_2—S—2 … 5—CH_3
N
H_3C CH_3

Ce composé a été étudié expérimentalement par G. Domagk sous la dénomination de DG 428 et a fait l'objet d'essais en clinique humaine, entre autres par K. Boshamer. Relativement peu toxique, le DG 428, agissant sur des cellules de sarcome de Yoshida ou d'Ehrlich, les rendrait inaptes à provoquer des tumeurs greffées; il permettrait également d'obtenir l'arrêt de la croissance et même parfois la régression de la tumeur chez l'animal traité 24 h après l'implantation, ou plus tard. L'expérimentation sur diverses tumeurs a conduit l'un de nous à des résultats moins favorables. L'effet de cette médication est en tout cas beaucoup moins net chez l'Homme et Ravina et ses collaborateurs concluent de leurs premières tentatives que le DG 428 est pratiquement inactif sur la grande majorité des cancers, sauf toutefois les cancers vésicaux, ce qui n'a même pas été confirmé par Fauvet et ses collaborateurs. Il nous a semblé néanmoins intéressant d'étudier l'action exercée par ce composé sur l'activité mitotique des méristèmes radiculaires d'*Allium Sativum* L. afin de définir les caractéristiques de ses propriétés antimitotiques par rapport à celles de nombreux autres composés que nous avons étudiés dans les mêmes conditions et notamment de composés apparentés aux bases puriques et pyrimidiques présentes dans les acides nucléiques.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

La concentration de 5.10^{-7} M (0,0165 %) est très rapidement mortelle. Après 1 h de traitement, la structure nucléaire est encore normale et l'on observe de nombreuses figures mitotiques; les métaphases ont une tendance à la dispersion des chromosomes ou sont même franchement des stathmocinèses; les anaphases sont parfois tripolaires et présentent alors des ponts d'agglutination chromosomique; enfin, il existe quelques cellules binucléées. 2 h plus tard, la mort est évidente; par places, les noyaux sont homogénéisés et présentent une dilatation des nucléoles; on observe d'assez nombreuses figures de mitoses abortives : stathmocinèses, mais surtout mitoses pluripolaires avec agglutination chromosomique.

Après 3 h de traitement avec la concentration de 2.10^{-7} M, un certain effet mitoclasique apparaît, se traduisant surtout par l'apparition d'hémicinèses pluripolaires et de télophases sans phragmoplaste. Les proportions des différents stades ne sont pas sensiblement modifiées. Parmi les métaphases, on compte des stathmocinèses (17 %); parmi les anaphases, environ 76 % d'images pluripolaires; les télophases comprennent des images pluripolaires (33 %) et des télophases sans phragmoplaste (27 %). L'interruption du traitement à ce moment est suivie d'une disparition complète de ces anomalies et du maintien d'une activité mitotique normale. De même, si le traitement est continué, les anomalies sont déjà moins nombreuses après 4 h et l'on n'en trouve plus aucune après 24 h, l'index mitotique restant élevé (105,9 et 90,9 ‰ au lieu de 107,2 et 105,8 chez les témoins correspondants); les jours suivants, bien que les solutions soient fréquemment renouvelées et qu'on retrouve, dans les cellules au repos, des traces de l'action mitoclasique antérieure, les mitoses en cours sont toujours nombreuses et normales (le 7e jour, index mitotiques : 108,3 et 105, 1 ‰ au lieu de 101,5 et 100,4 chez les témoins). Cependant, on note que l'allongement des racines devient très faible à partir du 3e jour.

Les effets de la concentration de $1,5.10^{-7}$ M sont analogues à ceux qui viennent d'être décrits. Après 3 h, on note quelques stathmocinèses parmi les métaphases, 62 % d'images pluripolaires parmi les anaphases, 27 % d'images pluripolaires et 20 % de stathmodiérèses parmi les télophases; là également, cet effet mitoclasique est de courte durée et, après 24 h, on ne rencontre plus aucune mitose anormale. Notons incidemment ici que quelques-unes des cellules provenant d'hémicinèses donnent parfois des images mitotiques curieuses dans lesquelles la synchronisation du déroulement des mitoses dans les divers noyaux est perturbée.

Après 3 h de traitement avec la concentration de 10^{-7} M, on observe un léger effet mitoclasique : l'index mitotique est normal (90,6 et 90,4 au lieu de 96,2 et 94,1 chez les témoins) ainsi que les proportions des différents stades, mais les mitoses pluripolaires représentent 42 % des anaphases

et 1,2 % des télophases et il existe également quelques télophases sans phragmoplaste. A partir de 24 h, les anomalies disparaissent et l'activité mitotique reste élevée; après 7 jours de traitement, par exemple, les solutions ayant été renouvelées quotidiennement, les index mitotiques sont de 98,7 et 96,4 ‰ au lieu de 99,3 et 95,6 chez les témoins. Par contre, l'allongement des racines est nettement ralenti et de faibles tuméfactions subterminales apparaissent.

Enfin, les concentrations de 5.10^{-8} M et 10^{-8} M n'exercent aucun effet sur l'activité mitotique.

Des résultats de ces expériences se dégagent les conclusions suivantes :

1. L'activité antimitotique du DG 428 est de type mitoclasique (inhibition fusoriale) mais ne s'accompagne d'aucun effet préprophasique. Bien que ce composé soit présenté comme un analogue de la thymine, il paraît donc plutôt, dans nos expériences, bloquer la synthèse des acides ribonucléiques (liés au fonctionnement fusorial) que celle des acides désoxyribonucléiques. Son activité mitoclasique est à rapprocher de celle de divers autres analogues des bases pyrimidiques que nous avons signalée antérieurement.

2. Les propriétés mitoclasiques du DG 428 se manifestent pour de faibles concentrations, mais dans une zone étroite et très voisine des concentrations léthales : la concentration de 5.10^{-8} M est totalement inactive, tandis que celle de 5.10^{-7} M est mortelle en quelques heures.

3. Les cellules traitées s'accoutument très rapidement à ce composé qui, lorsqu'il n'a pas provoqué la mort, devient inefficace en moins de 24 h.

4. Enfin, dans nos expériences, aucun traitement n'a provoqué de diminution sensible de l'index mitotique ni de fragmentations chromosomiques.

(*Laboratoires de Toxicologie et de Botanique de la Faculté de Pharmacie de Paris et Service de Chimiothérapie de l'Institut du Cancer-Gustave Roussy.*)

AGRONOMIE. — *Perturbations de l'alimentation minérale chez le Houblon en année à sécheresse prononcée. Phénomènes de sénescence précoce.* Note (*) de M. **Robert Marocke**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La période estivale de l'année 1959 caractérisée par une sécheresse prononcée a eu comme conséquence une modification sensible du rythme d'absorption des éléments minéraux chez le Houblon. Les hauteurs pluviométriques relevées d'avril en août 1959 furent de 40 % environ inférieures à celles de 1958 pour la même période, les plus faibles précipitations se situant au mois de juillet (*graph.* I).

La production de matière verte n'a été que peu affectée, les croissances longitudinale et latérale étant arrivées sans grands dommages à leur terme dès la fin du mois de juin. Cependant en certains cas particuliers on a pu noter une réduction de l'appareil végétatif, dans des houblonnières situées sur des sols fortement perméables, à faible pouvoir de rétention pour l'eau (sols sableux).

Le manque d'eau ne semble avoir eu aucune influence inhibitrice sur la formation et le développement des cônes, et le rapport cônes/appareil végétatif est identique à celui observé en année normale. Par contre, on note une nette augmentation de la qualité, tant en ce qui concerne l'arôme, que la teneur en résines totales et particulièrement en résines α (rapport résines α/β plus élevé).

La sécheresse a eu également une répercussion profonde sur la teneur en éléments minéraux des organes foliaires.

Un exemple pris dans une houblonnière implantée sur un loess-lehm a fourni pour la 10e paire de feuilles à partir de la base en insertion sur la liane, les valeurs consignées dans le tableau ci-dessous (*graph.* II et III).

Teneurs en éléments minéraux

(résultats exprimés en pour-cent de matière sèche).

	N.	P_2O_5	K_2O.	CaO.	MgO.
1958.					
12 juin	3,96	0,54	2,30	7,18	1,36
24 juillet	2,78	0,36	1,50	11,02	1,84
27 août	2,23	0,40	0,97	14,15	2,36
1959.					
29 mai	3,90	0,50	2,24	7,31	2,36
9 juillet	2,67	0,20	1,25	12,70	2,65
23 »	2,22	0,36	0,90	12,22	2,77
28 août	2,23	0,28	0,98	12,68	2,76

Pour les années 1958 et 1959, les teneurs trouvées au courant de la période végétative (de mai à fin juin) sont voisines. Une différenciation

nette se dessine en début du mois de juillet 1959 où les teneurs relevées correspondent à celles observées en fin du mois de juillet 1958. De fin juillet 1959 jusqu'à la maturité commerciale (fin août de la même année),

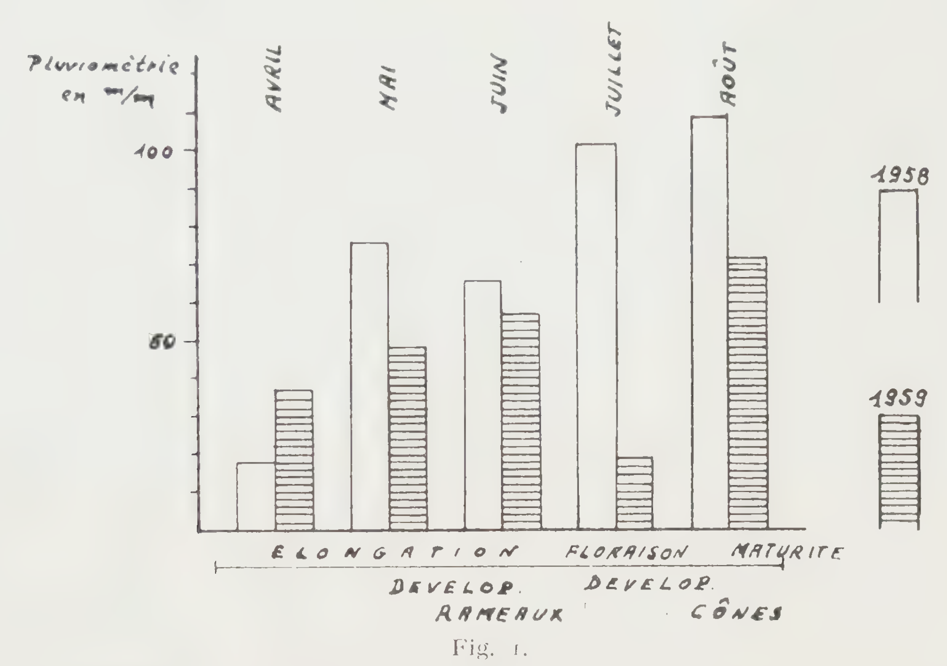


Fig. 1.

Graphique I. — Distribution des pluies pour les années 1958 et 1959 pendant la période végétative du houblon.

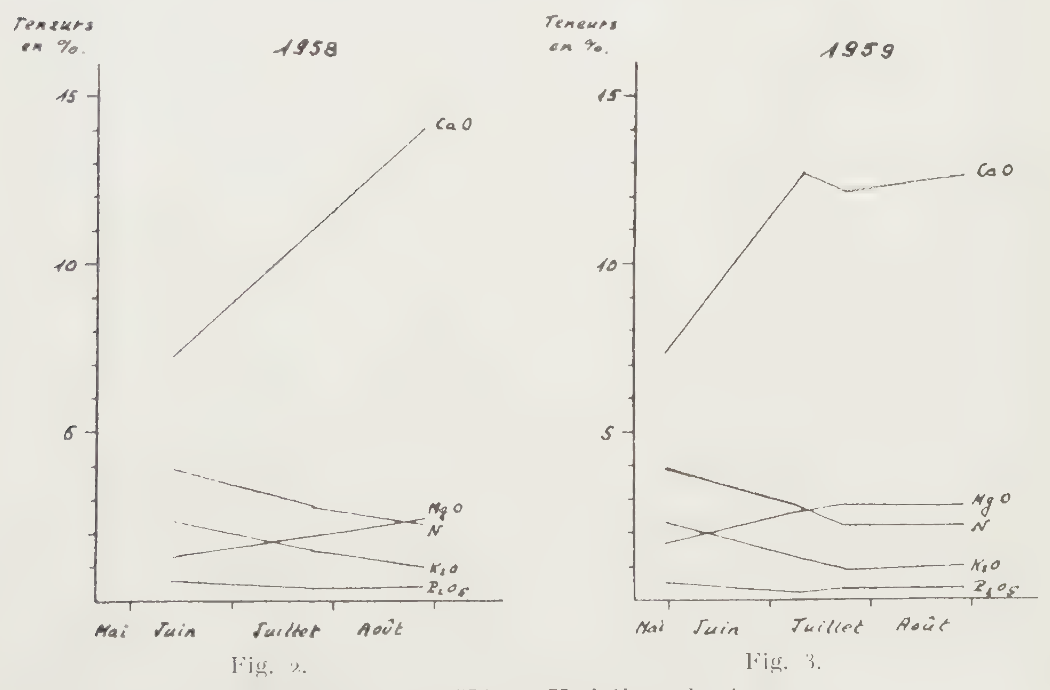


Fig. 2. Fig. 3.

Graphiques II et III. — Variations des teneurs en éléments minéraux des feuilles de base au courant des cycles végétatifs des années 1958 et 1959.

on note des taux identiques à ceux trouvés en fin août d'une année normale.

La sécheresse estivale prononcée a eu pour conséquence l'apparition d'une sénescence précoce des tissus foliaires qui s'est traduite par un décalage, de l'ordre d'un mois, dans les teneurs en éléments nutritifs.

Pour l'acide phosphorique, on observe au courant de la période floraison-développement des cônes, une chute brutale du taux de cet élément dans les feuilles; ce phénomène paraît lié aux besoins impérieux que manifestent, à ce stade, les organes floraux. Par la suite, un réapprovisionnement partiel à partir des réserves du sol a pour conséquence une remontée du taux de P_2O_5 des organes foliaires. Le même phénomène se manifeste en année normale, toutefois d'une manière beaucoup plus atténuée.

Les constatations précédentes permettent de conclure qu'en année de sécheresse prononcée, la diminution en éléments nutritifs observée dans les organes foliaires à partir de la floraison est accélérée et peut atteindre des valeurs telles que les organes considérés présentent prématurément une sénescence caractéristique.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(*Station d'agronomie, Colmar.*)

CYTOLOGIE. — *Données cytologiques et histochimiques sur les photophores d'Euphausiacés. Les structures annexes du photophore.* Note (*) de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Une étude des deux catégories de cellules glandulaires des photophores d'*Euphausiacés* nous a conduit ([1]) à envisager l'hypothèse selon laquelle ces cellules jouent le rôle fondamental dans la réaction biolumineuse, la réaction s'effectuant peut-être dans la zone des bâtonnets. Dans cette hypothèse, les autres constituants des photophores (réflecteur, anneau lamellaire, cristallin) peuvent être considérés comme des *structures annexes*. L'aspect « oculiforme » très remarquable des photophores du corps est dû à ces structures dont la morphologie, l'emplacement et les rapports mutuels sont rigoureusement définis. Le but de cette Note est de préciser certains caractères cytologiques de ces formations et d'envisager leur rôle dioptrique possible dans l'émission de lumière.

Le *cristallin*, présent dans les seuls photophores du corps, est visible à l'état frais à travers la calotte distale de cellules lumineuses (« cornée »). Il est transparent, réfringent et légèrement élastique. Sa morphologie et, en particulier, ses caractéristiques moyennes de courbure sont constantes dans une même espèce. Chez *Meganyctiphanes norvegica* le cristallin présente en coupe trois zones concentriques. Une couche cytoplasmique mince, légèrement renflée au niveau d'un gros et unique noyau ventral, entoure le cristallin proprement dit. Ce dernier est donc une remarquable *inclusion intracellulaire.* Il comporte une couche corticale riche en glucides Hotchkiss-positifs et exceptionnellement riche en tyrosine (réaction de Millon, tétrazo-réaction de Danielli), et une zone centrale, homogène, à faibles affinités tinctoriales, contenant quelques flaques de glycogène.

L'*anneau lamellaire* est nettement individualisé dans les photophores du corps, où il enserre le cristallin. Il est constitué de lames emboîtées concentriquement (*pl.* I). Entre certaines lames, la réaction nucléale de Feulgen et Rossenbeck montre des noyaux discoïdes; aucune des techniques utilisées ne nous a permis de délimiter les territoires cytoplasmiques qui leur correspondent. Cette zone lamellaire représente donc peut-être un syncitium. Les lames sont toujours indépendantes les unes des autres. Au contact des cellules lumineuses leurs extrémités sont renflées, peu denses aux électrons, et l'on y trouve des vésicules et des structures membranaires dont l'étude est en cours (*pl.* I et II, *fig.* 1 et 3). Entre ces extrémités, les lames présentent des caractères morphologiques très *variables.* Certaines lames sont d'épaisseur uniforme le long de leur trajet; après fixation osmiée, elles sont très denses, aux électrons. On peut y distinguer en coupe transversale une alternance de bandes claires et sombres, obliques,

qui leur donnent un aspect cordé, « paraplasmique ». D'autres lames ont, au contraire, sur toute leur hauteur un aspect analogue à celui des vésicules terminales. Certaines lames enfin ont un trajet sinueux, marqué de place en place par des vésiculisations plus ou moins importantes.

Les lames du premier type sont généralement groupées, avec une disposition très régulière, dans la partie de l'anneau la plus éloignée du cristallin, et seules leurs extrémités apparaissent individualisées dans les conditions de la microscopie optique. Les réactions des aminoacides phénoliques et des protides sulfhydriles (D. D. D.) sont très fortement positives à leur niveau. Ces réactions sont moins intenses, parfois faibles, sur les lames vésiculées plus internes. L'abondance relative des différents groupes de lames varie considérablement selon les photophores observés (*pl.* I à III).

La morphologie de l'anneau lamellaire, ses rapports avec le cristallin et ses variations de structure renforcent l'hypothèse de Dahlgren ([2]) suivant laquelle l'anneau lamellaire pourrait effectuer une striction plus ou moins prononcée sur le cristallin et modifier ainsi son rayon de courbure.

Le *réflecteur* a beaucoup de caractères communs avec l'anneau lamellaire (avec lequel il est d'ailleurs en continuité topographique dans les photophores du pédoncule oculaire). Les deux zones ont les mêmes affinités tinctoriales, notamment pour les colorants acides, et sont riches en groupements réducteurs; le réflecteur est souple et élastique sur le vivant et a, lui aussi, une structure lamellaire. Mais, contrairement à l'anneau lamellaire, le réflecteur est bien caractérisé par la présence d'un chromolipoïde

EXPLICATION DES PLANCHES.

Micrographies électroniques de photophores d'*Euphausia pellucida*.

PLANCHE I.

Vue d'ensemble de l'anneau lamellaire,
dans une zone proche des cellules lumineuses (G × 8 500).

Les lames (L), denses aux électrons sur la majeure partie de leur trajet, sont régulièrement espacées. Deux lames cependant sont largement dilatées. De petites vésicules à parois osmiophiles (V), révélables aussi en microscopie optique après fixation et imprégnation osmique, sont présentes soit entre les lames, soit dans leur dilatation terminale. NL, noyau des lames; NCL, noyaux des cellules lumineuses CL; M, mitochondries des cellules lumineuses; NR, noyau du réflecteur dont on voit l'extrémité distale R; NP, noyau de la couche pigmentaire. Le cristallin se situerait à gauche de l'image.

PLANCHES II ET III.

Différents aspects de l'anneau lamellaire.

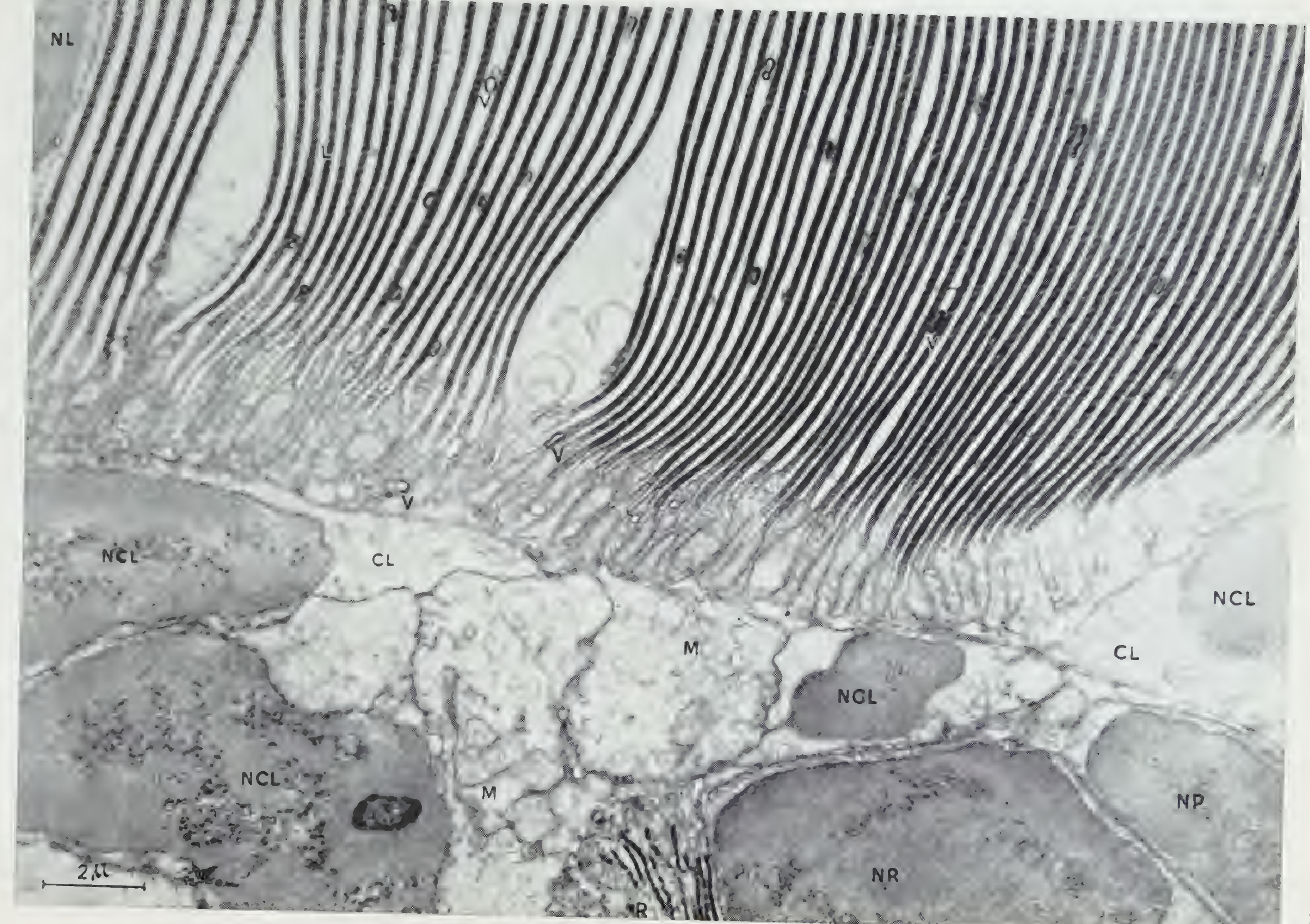
PLANCHE II.

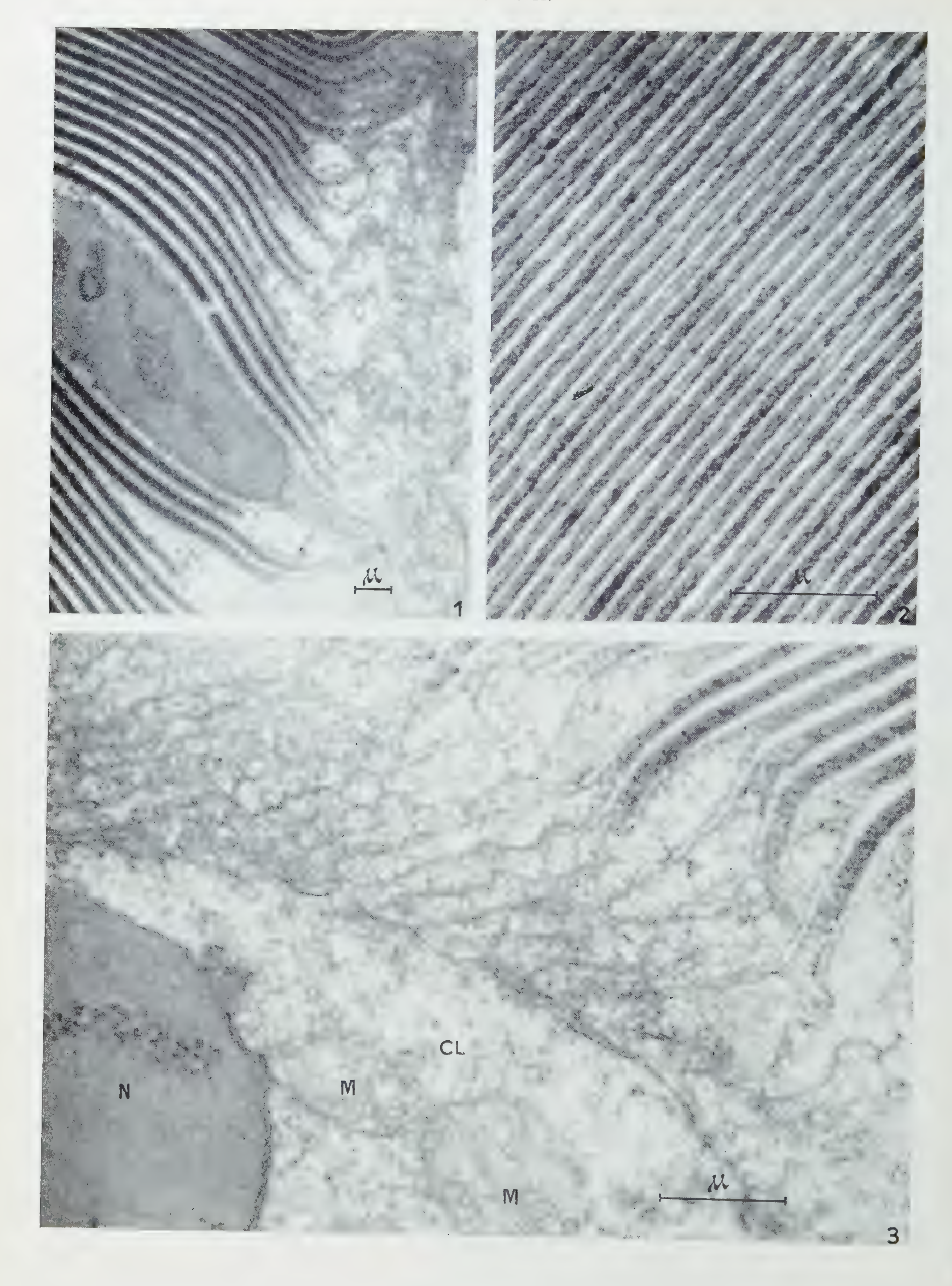
Fig. 1. — Noyau intercalé entre des lames « denses », près de leur extrémité dilatée (G × 6 500).

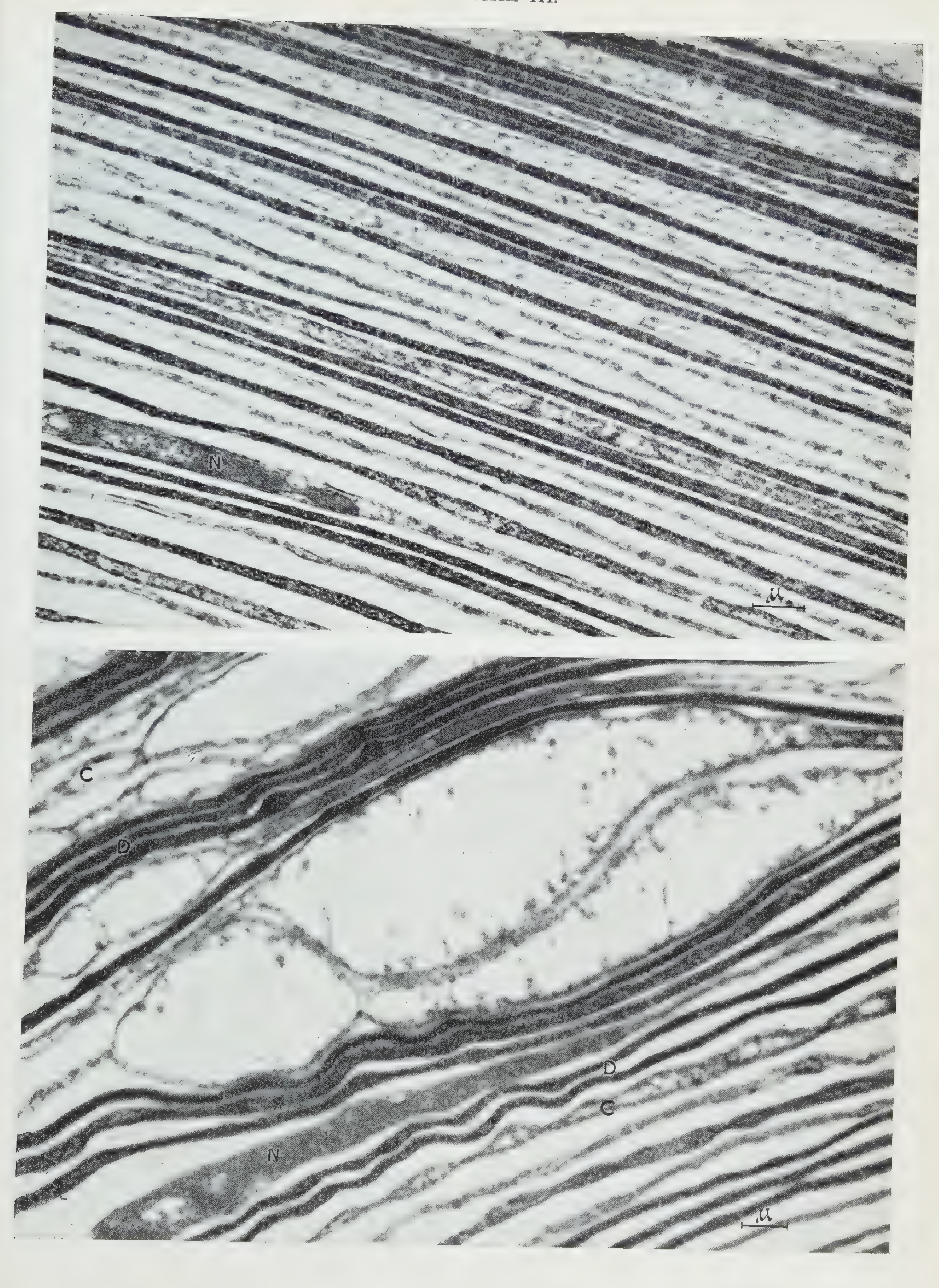
Fig. 2. — Lames « denses » à disposition très régulière. Remarquer l'alternance de bandes claires et sombres, obliques, donnant un aspect cordé aux lames (G × 27 500).

Fig. 3. — Dilatation terminale des lames à proximité d'une cellule lumineuse (G × 22 500), N, noyau d'une cellule lumineuse CL; M, mitochondries.

PLANCHE I.




μ
1
μ
2
CL
N
M
M
μ
3


N
μ
C
D
D
C
N
μ

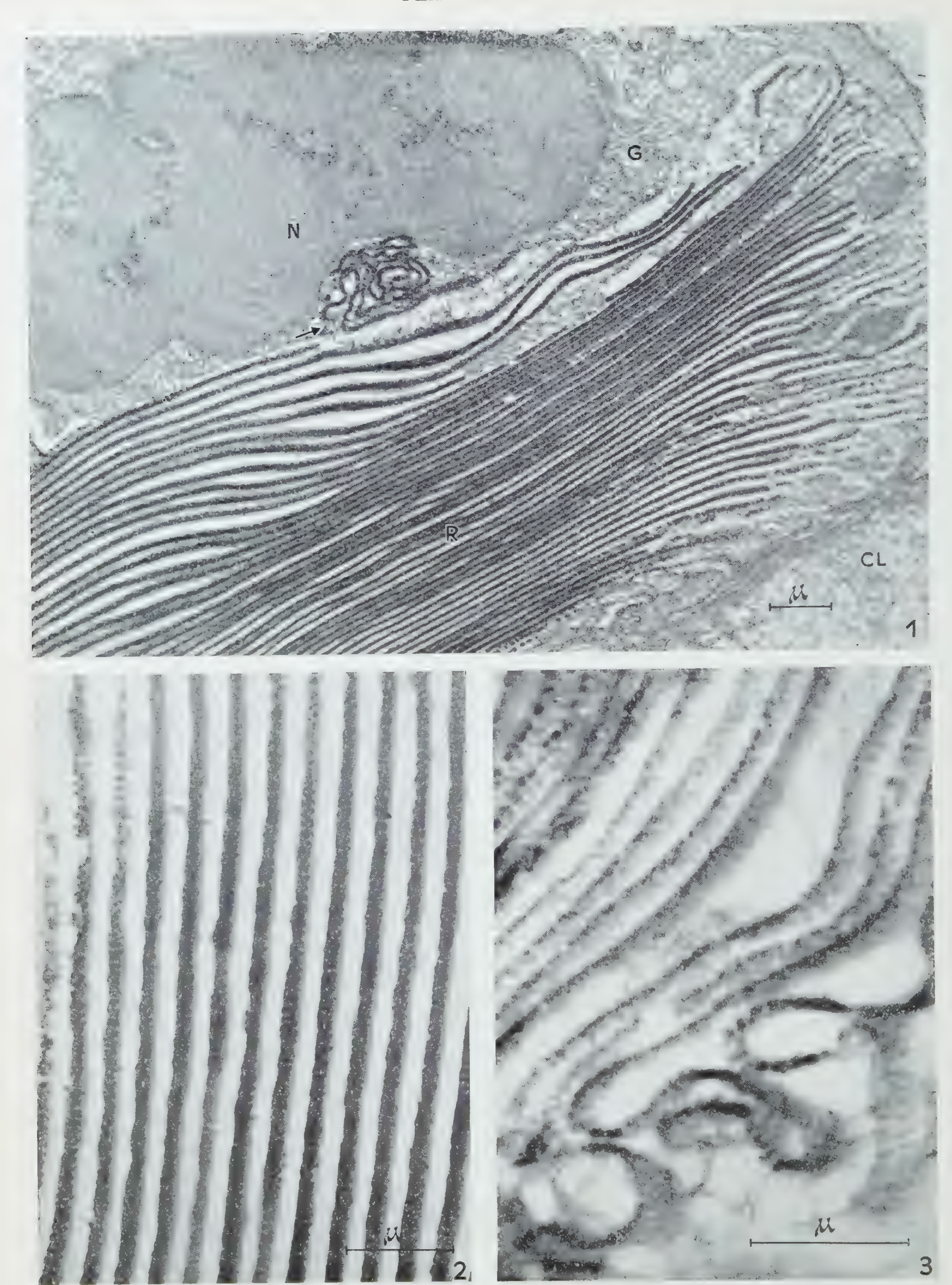

G
N
R
CL
μ
1
μ
2
μ
3

PLANCHE III.

Fig. 1. — Différents types de lames, variant par leur épaisseur et leur densité aux électrons alternant dans une même zone (G × 9 500). N, noyau.

Fig. 2. — Autre aspect de la même préparation. Ici les lames « denses » (D) ont un trajet sinueux, les lames plus claires (C) sont fréquemment vésiculées (G × 8 000). N, noyau.

PLANCHE IV.

Fig. 1. — Vue générale de l'extrémité distale du réflecteur. Fixation au liquide de Palade (G × 10 500). Certaines lames du réflecteur (R) sont renflées à leur extrémité; Remarquer la lame lovée dans une dépression du noyau N (→). G, appareil de Golgi; CL, cellules lumineuses.

Fig. 2 et 3. — Structure des lames du réflecteur. Fixation longue au formol (jusqu'à extraction du pigment rouge) et refixation au liquide de Palade. L'ultrastructure des lames du réflecteur diffère nettement de celle des lames de l'anneau distal. Fig. 2 (G × 18 500). Fig. 3. (G × 27 000).

rouge à l'état frais, strictement localisé à son niveau. Ses noyaux ne sont jamais mêlés aux lames, mais toujours situés à leur périphérie, sous la couche pigmentaire (*pl.* IV, *fig.* 1). Enfin les lames du réflecteur ont une ultrastructure différente de celles de l'anneau sous-jacent : elles apparaissent constituées d'une mosaïque de courts bâtonnets transversaux, bien mis en évidence au microscope électronique lorsque le pigment lipidique a été éliminé de la préparation.

La structure orientée de ce réflecteur n'est pas sans analogie avec celle qui a été décrite [3] chez certains Téléostéens lumineux, dont le réflecteur est cependant constitué d'éléments tout à fait différents. Ces Téléostéens *Stomiatidés* possèdent aussi un anneau lamellaire polymorphe qui sertit la lentille du photophore.

(*) Séance du 18 juillet 1960.
(1) J.-M. BASSOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 444.
(2) U. DAHLGREN, *J. Franklin. Inst.*, 81, 1916, p. 815-828.
(3) J.-M. BASSOT, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 297.

(*Institut Océanographique,*
195, rue Saint-Jacques, Paris,
et Laboratoire de Synthèse atomique
et d'Optique protonique du C. N. R. S., Ivry-sur-Seine.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la synthèse des protéines par une fraction subcellulaire d'*Escherichia coli *: rôle de la polynucléotide-phosphorylase.* Note (*) de MM. **Bention Nisman**, **Hiroshi Fukuhara** et Mme **Marie-Louise Hirsch** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons montré précédemment ([2]), ([3]), ([4]) que deux fractions particulées, isolées à partir d'*E. coli* incorporent les acides aminés dans les protéines et synthétisent des protéines spécifiques telles que la β-galactosidase. Une autre fraction, isolée à partir d'un surnageant ([5]) de lysat de protoplastes soumis à la centrifugation à 105 000 g pendant 240 mn, renferme essentiellement la même potentialité pour la synthèse des protéines.

Préparation du système enzymatique P_3. — Des protoplastes d'*E. coli* K-12 (souche 3 300, $i^- y^+ z^+$) sont préparés selon notre procédé habituel ([1]). Les protoplastes sont lysés par la méthode exposée en ([2]) en présence de 2-4 g % de digitonine, de saccharose 0,5 M hypertonique, de $MgSO_4$ 0,01 M, et de tampon trishydroxyméthylaminométhane (Tris) pH 7,3 0,01 M. La lyse des protoplastes est arrêtée lorsque la densité optique mesurée à 600 mμ dans le spectrophotomètre « Beckman » a cessé de décroître. Le lysat obtenu est centrifugé d'abord à 30 000 g pour 30 mn, ce qui permet de séparer les fragments de membranes cytoplasmiques sédimentables (P_1) du surnageant (S_1). S_1 est ensuite soumis à l'ultracentrifugation à 105 000 g pour un temps variant entre 150 et 240 mn. Cette opération permet d'isoler P_2 (sédiment contenant les ribosomes) et le surnageant (S_2). S_2 est précipité par 1 vol d'éthanol à — 20° C, ajouté lentement, et le précipité obtenu est recueilli par centrifugation. Ce précipité est repris dans du Tris 0,01 M pH 7,3 et $MgSO_4$ 0,001 M. Par ce traitement, approximativement 50 % de protéines se solubilisent et restent insédimentables à 30 000 g (S_3). La fraction insoluble (P_3) qui sédimente à cette vitesse est lavée plusieurs fois par centrifugation dans le même tampon. L'étude de cette fraction constitue l'objet de cette Note. P_3 contient 2-3 % d'acide ribonucléique (RNA/protéine : 0,02) et 0,5-1 % d'acide désoxyribonucléique (DNA/protéine : 0,005-0,01). Les fractions P_3 et P_1 peuvent toutes les deux être solubilisées par les détergents du type perfluorooctanoate 1-2 % ou Lubrol 2,5 %.

Propriétés enzymatiques de P_3. — P_3 incorpore les acides aminés pendant des périodes d'incubation pouvant dépasser 4 h (tableau I). L'incorporation des acides aminés nécessite la présence de : *a.* quatre ribonucléoside-triphosphates; *b.* DNA homologue; *c.* la polynucléotide phosphorylase, La stimulation de l'incorporation observée en présence de DNA est considérablement accentuée par la présence simultanée de la polynucléotide phosphorylase et les nucléoside-triphosphates. Les nucléoside-triphosphates

sont déphosphorylés en présence des acides aminés et la fraction P_3, suivant la réaction découverte par Beljanski [6] :

Nucléoside—triphosphates+acides aminés
⇄ « peptides » +nucléosides diphosphates+orthophosphate.

La déphosphorylation est stimulée par le DNA et par les acides aminés.

TABLEAU I.

Incorporation de la méthionine-^{35}S *dans la fraction* P_3.

Addition.	Mμ moles méthionine incorporée/mg protéine. 120 mn.	240 mn.
1	23,0	31,2
2. 4-riboside-triphosphates	25,0	40,4
3. Id.+acides nucléiques (DNA+RNA de la fraction P_1)	26,2	66,6
4. Id. à 3 + polynucléotide-phosphorylase	20,0	57,7
5. Id. à 2 + DNA de P_1	24,0	60,5
6. Id. à 5 + polynucléotide-phophorylase	45,0	68,0
7. Id. à 2 + RNA de P_1	18,2	44,4
8. Id. à 7 + polynucléotide-phosphorylase	26,0	50,8

Les conditions expérimentales sont identiques à celles indiquées dans le tableau II sauf en ce qui concerne les constituants suivants : Méthionine-^{35}S 300 $m\mu$ moles contenant 5 μC et 1 μmole de méthionine-^{32}S, 2,5 μmoles de chacun des 4-riboside-triphosphates. 125 μg de fraction P_3/ml et approximativement 125 μg de DNA/ml et 200 μg de RNA/ml, 0,25 ml de mélange des acides aminés équilibrés.

Nous avons étudié la synthèse de la β-galactosidase par la fraction P_3 : *a.* par l'accroissement de l'activité enzymatique par rapport à l'activité de base et *b.* par l'incorporation des acides aminés radioactifs dans la β-galactosidase et l'isolement subséquent de cette enzyme par chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose, et précipitation quantitative de la fraction contenant l'enzyme par le sérum anti β-galactosidase.

a. Le tableau II montre que l'accroissement de l'activité β-galactosidasique dépend de la présence de DNA, de la polynucléotide phosphorylase et de tous les acides aminés. L'accroissement observé doit correspondre réellement à une synthèse de l'enzyme vu que l'incorporation des acides aminés marqués est concomitante à l'accroissement de l'activité enzymatique.

b. Après incubation de P_3 avec des acides aminés radioactifs et les autres facteurs essentiels à la synthèse protéique, P_3 est précipité avec $(NH_4)_2SO_4$, 0,6 saturation, dialysé, et solubilisé avec 1,5 % de perfluorooctanoate à 4° C-60 mn, et sousmis à la chromatographie sur colonne de DEAE-cellulose. Par ce procédé nous avons pu observer que la radioactivité incorporée dans les protéines suivait parallèlement le pic d'élution de l'activité β-galactosidasique. De plus, les fractions éluées contenant la β-galactosidase, renfermaient 15-20 % de leur radioactivité dans le précipité

spécifique obtenu après précipitation quantitative avec le sérum anti β-galactosidase.

L'ensemble des résultats que nous avons exposés, semble montrer que la synthèse des protéines dépend de la présence de la polynucléotide phospho-

Tableau II.

Synthèse de la β-galactosidase par la fraction P_3.

La fraction P_3 a été prétraitée avec 6 μg de DNase cristalline de pancréas pendant 20 mn à 0° C, et lavée 4 fois avec un mélange contenant 1 mg/ml de sérumalbumine dans du tampon Tris 0,01, M-succinate pH 6,3 et 0,16 M KCl, et ensuite lavée avec le même mélange sans albumine. La β-galactosidase a été dosée par la méthode colorimétrique de Monod. Les échantillons prélevés ont été préalablement incubés avec une goutte de toluène et 5 μg de DNase, dans du tampon phosphate de Na 0,25 M pH 7,15 et mercaptoéthanol 0,1 M. Il faut noter que l'incubation avec toluène n'est pas nécessaire lorsqu'il s'agit des fractions P_2 et P_3.

Les systèmes contenaient dans un volume de 4 ml : 1,7 μmole de chacun de 4-riboside-triphosphates sauf là où indiqué, 0,4 ml de mélange d'acides aminés équilibrés, 250 μmoles de Tris pH 7,3, 8 μmoles de $MgSO_4$, 12 μmoles de $MnCl_2$, 500 μmoles de saccharose, 25 μmoles de KCl et 1 mg de fraction P_3 et, là où indiqué, 400 μg de DNA et 290 μg de polynucléotide phosphorylase. Les systèmes ont été incubés à 30° C. Les résultats sont corrigés pour l'activité de base qui s'élève à 544 UE/mg protéine.

Additions.	Unités d'enzyme synthétisé par mg protéine. 30 mn.	60 mn.	120 mn.	Orthophosphate. libéré μmoles. 120 mn.
1. ATP seul	243	264	279	2,00
2. 4-riboside-triphosphates	214	307	436	6,96
3. Id. + DNA de P_1	479	522	622	8,02
4. Id. à 3 + polynucléotide-phosphorylase	458	558	802	9,60
5. Id. à 3 mais sans acides aminés	443	443	479	4,96

La polynucléotide phosphorylase de *A. vinelandii* a été préparée et mise à notre disposition par Mme Grunberg-Manago.

rylase et de DNA. La stimulation de la synthèse de protéines par la polynucléotide phosphorylase pourrait aussi bien être due à l'enlèvement des nucléoside-diphosphates de la réaction, qu'à la formation du polynucléotide fonctionnel par cette enzyme.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles J. Demailly et C. Genin.

(2) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.

(3) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2240.

(4) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 410.

(5) B. Nisman et H. Fukuhara, *Informal meeting on cytoplasmic particles and protein synthesis*, Reading, 1960.

(6) M. Beljanski, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 62.

IMMUNOLOGIE. — *Phénomènes d'inhibition au cours de l'action lytique du complément.* Note (*) de MM. **Roger Laporte** et **Roger Sillard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

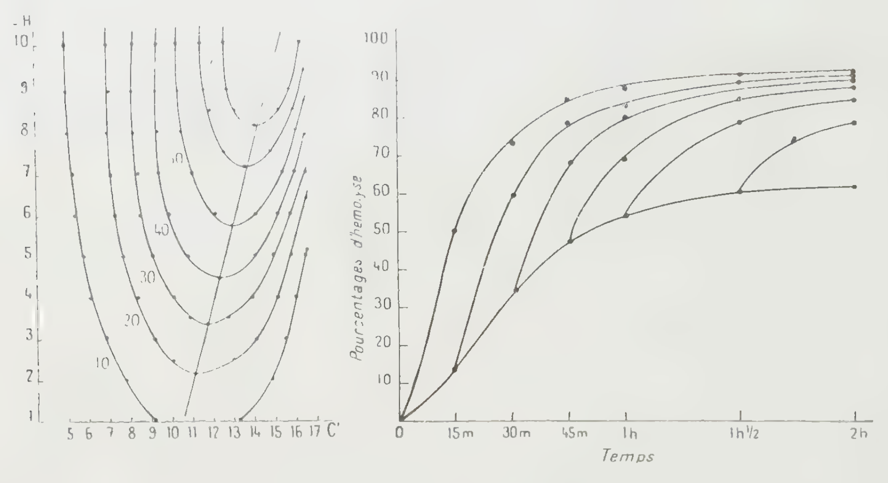
Le degré de l'hémolyse produite par du complément concentré de différentes espèces résulte d'un état d'équilibre entre le pouvoir lytique et des actions contraires. Cet équilibre traduit un arrêt de la fixation des composants sur les globules sensibilisés, il est instable et peut être rompu par simple dilution.

Une hypothèse qui découle de la forme sigmoïde de la courbe exprimant la relation entre le degré d'hémolyse de globules sensibilisés (EA, E, érythrocyte; A, anticorps) et la quantité de complément (C′) est que le pouvoir lytique observé est la résultante d'actions de sens opposé [1]. Nos expériences nous ont permis d'établir l'existence d'une inhibition limitant l'effet lytique de C′ par arrêt de sa fixation sur EA.

Il est depuis longtemps connu que le degré de sensibilisation des globules et la concentration du complément qui agit sur eux se compensent l'un l'autre, le taux d'hémolyse obtenu pouvant être le même avec une sensibilisation faible des globules et une concentration forte du complément et inversement. Nous avons vu que si on commence la série de dilutions par du complément pur, dépourvu d'hémolysines naturelles, et auquel on ajoute des globules sensibilisés en nombre suffisant pour que le taux final d'hémolyse n'atteigne pas 100 %, on observe qu'un même degré de lyse peut être obtenu pour une sensibilisation égale des globules avec deux concentrations différentes de complément. Ce phénomène apparaît sur le graphique 1 établi en portant en abscisse la concentration de 2 vol de sérum frais de cobaye dilué en progression géométrique, raison 3/4, de 17 (complément pur) à 5 (1/31,6) et en ordonnée celle de 1 vol de sérum hémolytique de lapin anti-mouton dilué suivant la même progression de 1 = 1/666 à 10 = 1/50 auxquels était ajouté 1 vol. de globules de mouton non dilués. Le temps d'hémolyse a été de 1 h 1/2 à 15°, cette température rend le phénomène plus facilement observable en ralentissant la lyse, mais les résultats sont semblables à 37° si l'on raccourcit le temps. La forme des courbes des différents niveaux d'hémolyse rappelle celle de paraboles à sommet inférieur qui correspond à un optimum à partir duquel une concentration plus élevée du complément entraîne une baisse progressive du degré d'hémolyse, donc une véritable inhibition par excès. Les sommets des courbes se placent sensiblement sur une ligne droite inclinée montrant que l'inhibition est d'autant plus forte que le sérum hémolytique est plus dilué et que les optimums sont en fonction linéaire du degré de sensibilisation des globules et de la quantité correspondante de complément assurant l'équilibre entre la force d'inhibition et l'action lytique positive.

Le graphique 2 montre que le mécanisme d'inhibition comporte à la fois un ralentissement de la marche de l'hémolyse et une limitation de son niveau final. Les rectangles hachurés représentent les pourcentages cumulatifs d'hémolyse mesurés à chaque heure dans des fioles d'Erlenmeyer soumises à une agitation lente dans un bain-marie réglé à 15°, et contenant 1 vol fixe de EA en culot et 2 vol de C′ pur ou dilué. En noir les pourcentages horaires.

L'expérience du graphique 3 a été effectuée à 37°; elle montre que la limite supérieure d'hémolyse dans la zone d'inhibition traduit un état d'équilibre entre forces opposées, aisément rompu si l'on vient à diluer



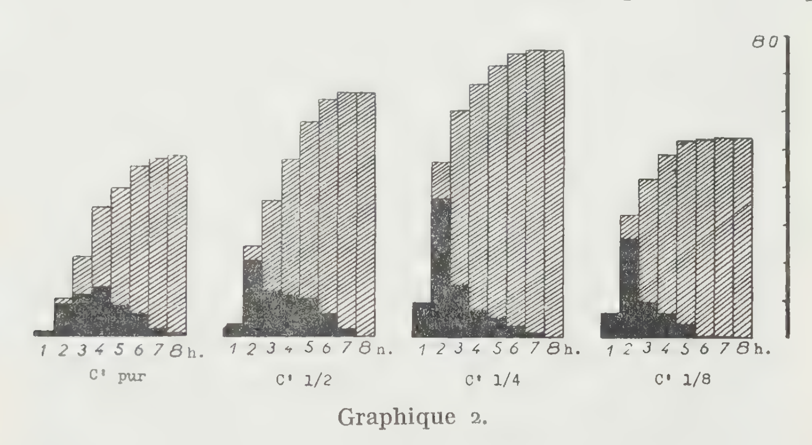
Graphique 1. — En abscisse : le degré de concentration du complément, en ordonnée : celui du sérum hémolytique; les nombres portés sur les courbes représentent, en pourcentages, le niveau d'hémolyse correspondant.

Graphique 3. — Le temps exprimé en heure est porté en abscisse, en ordonnée, les pourcentages d'hémolyse.

davantage C′ sans toucher aux globules sensibilisés. La courbe inférieure de tracé sigmoïde caractéristique exprime la cinétique de l'hémolyse de globules sensibilisés de mouton placés dans du complément pur de cobaye. A chacun des temps indiqués un échantillon de ce mélange est prélevé et dilué dans 2 vol d'eau physiologique tamponnée mais sans Mg^{++}. Chacun des échantillons sert à établir les courbes cinétiques adventives. On voit que, même après stabilisation du niveau d'hémolyse, le processus reprend dès qu'on dilue le complément résiduel sans ajouter d'autres globules. A 15° la même expérience en fioles agitées a été prolongée 24 h; elle a montré que le surcroît d'hémolyse produit par dilutions, à chaque heure, du mélange C′ pur + EA tend vers un niveau maximal qui s'abaisse progressivement pour les dilutions faites pendant la phase ascendante de la lyse dans C′ pur puis, vers la 8ᵉ heure lorsque le processus a atteint son maximum dans ce milieu, la baisse tend à s'annuler.

En titrant le complément résiduel dans les différents mélanges où l'inhibition apparaît ou non on a vu que l'utilisation de chacun des quatre composants est en raison directe du degré de lyse obtenu : l'inhibition est liée à une entrave de la fixation des composants agissant en séquence sur EA et non à leur inactivation par quelque mécanisme que ce soit.

Les recherches exposées ont été effectuées avec C′ de cobaye, les résultats sont semblables avec du complément d'homme ou de lapin mais une absorption préalable des hémolysines naturelles est souvent indispensable (20 mn à 0° avec un volume égal de culot de globules de mouton non sensibilisés). L'inhibition peut être obtenue en sensibilisant les globules avec un sérum hémolytique de même provenance spécifique



Graphique 2.

que le complément utilisé, ce qui montre que l'hypothèse d'une action contraire s'exerçant directement sur l'anticorps fixé par les globules doit être rejetée.

Des expériences se poursuivent afin de localiser l'action de blocage : l'inhibition est fortement diminuée si l'on emploie EAC'_1 [2] au lieu de EA ou bien si l'on ajoute, au mélange EA + C′, du chaînon moyen ne donnant pas le phénomène de Brandt [2]; l'addition de sérum inactivé ou de chaînon terminal a l'effet contraire. On peut présumer que c'est au stade initial : formation de EAC'_1 que s'opère un équilibre $EAC'_1 \rightleftharpoons EA + C'_1$ limitant l'hémolyse. Nos observations [2] et celles de Becker [3] ont montré que le complexe EAC'_1 (1er stade du processus lytique) peut en effet se dissocier en ses deux éléments non altérés, EA et C'_1. Klein a vu récemment [4] qu'il existait dans le sérum des facteurs capables d'inhiber la formation de ce complexe.

(*) Séance du 18 juillet 1960.

(1) M. M. Mayer, *Progr.* in *Allergy*, 5, 1958, p. 215.

(2) R. Laporte, L. Hardré de Looze et R. Sillard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 576; *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 16 et 92, 1957, p. 15.

(3) E. L. Becker, *J. Immunol.*, 82, 1959, p. 43 et 84, 1960, p. 299.

(4) P. G. Klein, *J. exp. Med.*, 111, 1960, p. 77.

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Sur les critères histopathologiques et biologiques de malignité propres aux tumeurs épithéliales hépatiques des Salmonidés.* Note (*) de MM. **Jean Levaditi**, **Pierre Besse**, **Richard Vibert** et Mme **Olga Nazimoff**, présentée par M. Jacques Tréfoüel.

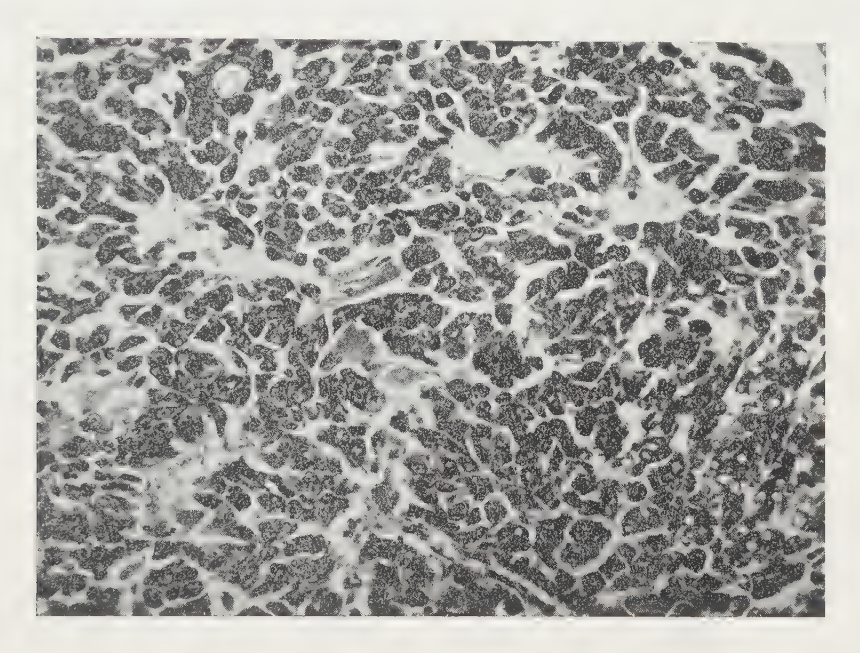
L'étude histologique et biologique des tumeurs épithéliales primitives du foie des Salmonidés fait conclure à leur malignité locale. Malgré l'envahissement et la destruction de l'organe dans lequel elles se développent, elles se comportent en cela pendant toute leur évolution comme les « cancers *in situ* » des Mammifères.

Les études classiques de Peyron et Thomas sur les tumeurs du revêtement branchial (1) et du corps thyroïde (2) des Salmonidés établissent leur malignité locale sans propagations ni métastases. Ce fait reconnu après de nombreuses observations semble ressortir également de l'étude histopathologique de neuf cas de tumeurs primitives du foie observées par nous chez les truites de divers élevages de France (3).

L'étude microscopique de ces tumeurs révèle constamment de multiples plages ou nodules de prolifération cellulaire, certains de ces nodules sont adénomateux alors que la plupart à architecture désorganisée, sont envahissants et de type trabéculaire, trabéculo-papillaire ou alvéolaire, jamais anaplasique avec parfois des arrangements en rosettes. Leurs cellules presque identiques aux cellules hépatiques normales, mais plus chromophiles, restent sans mitoses (sauf en un cas), ni anomalies, ni monstruosités (*fig.* 1). Il arrive qu'elles soient vacuolaires. Il ne s'agit pas là de mucus mais de stéatose. Au contact de ces formations, le parenchyme hépatique reste d'abord normal, presque toujours en continuité avec la tumeur, exceptionnellement comprimé ou limité par de la fibrose. Des travées fibreuses irrégulières isolent des îlots de cellules à la manière du stroma d'une tumeur épithéliale. On voit la formation de ce stroma par organisation fibreuse d'exsudats plasmatiques ou d'hémorragies interstitielles. Le centre de ces tumeurs, nécrosé et fibrineux, aboutit à des formations pseudo-kystiques, parfois très volumineuses, et contenant alors un liquide citrin. Leur coque fibreuse englobe des travées tumorales qui continuent leur prolifération. Toute trace de tissu hépatique normal a disparu dans les formes kystiques les plus importantes. La tumeur a alors totalement envahi et détruit le tissu hépatique.

La malignité de ces tumeurs parait d'emblée probable du fait de la désorganisation tissulaire, de la nécrose et de leur caractère envahissant et destructeur à l'intérieur du foie. Mais elle ne saurait être affirmée étant donné le caractère régulier, normal et, sauf en un cas, sans mitoses des cellules tumorales.

Un argument cependant doit être noté. A la périphérie d'une de ces tumeurs, celle pour laquelle la transformation kystique était presque totale et qui avait atteint le volume d'un « melon moyen » (*sic*), la présence de *propagations tumorales intravasculaires* et de coulées de cellules tumorales le long de pédicules vasculo-nerveux, englobant même des filets nerveux, est indiscutable. Cette observation est la seule de la série des neuf tumeurs, par ailleurs toutes identiques, pour laquelle nous ayons un argument *sans réplique de malignité*. Mais pour deux autres de ces tumeurs, un argument plus inattendu ressort de l'existence de *lacunes*



Tumeur primitive du foie de la truite *W*. 1782.
Coloration H. E. Safran. Oc. × 6, Ob. × 23, G × 250.
Filtre Wratten 15 (photographie de J. Grzelak).

sanguines, histologiquement évidentes et situées en plein parenchyme tumoral. Chez les Mammifères, c'est aussi un signe de malignité mais de tumeurs conjonctives et non épithéliales comme c'est le cas ici.

Ces constatations sur la malignité locale de ces tumeurs hépatiques primitives des truites sont pratiquement les mêmes que celles établies par Peyron et Thomas pour les tumeurs du revêtement branchial et pour celles du corps thyroïde; elles sont en accord avec ce qui est connu des autres tumeurs des poissons dans lesquelles toute métastase est une « éventualité exceptionnelle » (Peyron et Thomas) et n'existe qu'au niveau des branchies. Les caractères inhabituels de ces tumeurs conduisent à les considérer comme des « cancers authentiques » malgré l'absence pratique de métastase. Force est donc d'admettre que ces trois types de cancers

des poissons sont pendant toute leur évolution des « cancers *in situ* » qui, malgré leur malignité, restent inclus dans l'organe d'origine qu'ils finissent par détruire totalement.

La présence d'un système lymphatique chez les Salmonidés sans formations ganglionnaires il est vrai ([4]), empêche d'expliquer aisément par une cause lymphatique l'absence de métastase de leurs tumeurs malignes.

(*) Séance du 11 juillet 1960.

([1]) A. Peyron et L. Thomas, *Bull. du cancer*, 10, 1929, p. 825.

([2]) *Ibid.*, 19, 1930, p. 795.

([3]) La biologie de ces tumeurs est relatée dans notre Note précédente (*Comptes rendus*, 251, 1960, p. 482).

([4]) P. Grassé, *Traité de Zoologie*, 13, Masson, Paris, 1958, p. 1446.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1960.

(*Suite*).

Biologie des eaux souterraines littorales et continentales, par Claude Delamare-Deboutteville. Paris, Hermann, 1960; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Louis Fage).

Sur les sentiers de la science, par Louis de Broglie, in *Les Savants et le Monde*. Paris, Albin Michel, 1960; 1 vol. 20 cm.

Die Rudimentation, von Ingo Krumbiegel. Stuttgart, Gustav Fischer Verlag, 1960; 1 vol. 23 cm.

Anniversaries in 1960 of interest to physicists. Paul Villard, 1860-1934, by E. Scott Barr, in The *American Journal of physics*. Vol. 28, n° 5, 1960; 1 tirage à part, 27 cm.

Homenaje a Alexander von Humboldt en el centenario de su muerte, in Revista de la *Universidad nacional de Cordoba*, segunda serie, año 1, n° 1, 1960. Cordoba, Academia nacional de ciencias; 1 fasc. 23 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Radiolyse des solutions aqueuses de plutonium*, par Monique Pagès. Rapport C. E. A., n° 1420. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

La répartition des fonds sous-marins au large de Roscoff (Finistère), par Gilbert Boillot, in *Cahiers de biologie marine*, t. 1, 1960; 1 fasc. 26 cm (présenté par M. Jacques Bourcart).

Carte du précontinent sous-marin entre Antibes et Gênes, rédigée par Jacques Bourcart, Ginette Énard, M. Gennesseaux, C. Lalou. Éditée par le Musée océanographique de Monaco, 1958; 1 pl. 115 × 76 cm.

Carte du précontinent sous-marin entre Marseille et Antibes, rédigée par Jacques Bourcart, Ginette Énard, M. Gennesseaux, G. Houot. Éditée par le Musée océanographique de Monaco, 1958; 1 pl. 115 × 68 cm.

Carte topographique dressée d'après les sondages les plus récents à la latitude 40° (1re édition 1959), n° 3, par Ginette Énard, sous la direction de Jacques Bourcart. Éditée par le Musée océanographique de Monaco; 1 pl. 150 × 112 cm.

Igy World data center A. Rockets and Satellites. Fifth six-monthly catalogue of data, 1 July 1957-31 December 1959. Washington, National Academy of Sciences, 1960; 1 fasc. 27,5 cm.

Der Gebirgsbau des Teutoburger Waldes zwischen Altenbeken und Detmold, von Hans Stille. Thèse. Berlin A. W. Schade's Buchdruckeri, 1900; 1 fasc. 26 cm.

Zur Kenntnis der Kreidegräben östlich der Egge, von Hans Stille, in *Jahr. der Königl. Preuss. Geologischen Landesanstalt und Bergakademie*, Bd. XXV, Heft 4, 1904, Berlin; 1 fasc. 25,5 cm.

Der geologische Bau des Weserberglandes und des Teutoburger Waldes, von HANS STILLE. Leipzig, 1909; 1 fasc. 26 cm.

Exkursion zwischen Detmold und den Externsteinen am 19e mai 1910, von HANS STILLE. Hannover; 1 fasc. 22 cm.

Führer zu einer viertägigen Exkursion in den Teutoburger Wald, von HANS STILLE. Hannover, Wilh. Riemschneider, 1914; 1 fasc. 22,5 cm.

Hebung und Faltung im Sogenannten Schollengebirge, von HANS STILLE, in *Zeits. der deuts. geologis. Gesells.* Bd 68, n° 12, 1916; 1 fasc. 22,5 cm.

Stammbaum der Gebirge und Vorländer, von HANS STILLE, in *Congreso geologico internacional*, XIVe Session 1926; 1 feuille 27 cm.

Beitrag zur Frage der saxonischen Zerrungen, von HANS STILLE. Göttingen, Aus den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften, 1925; 1 fasc. 23 cm.

Bericht über die Exkursionen anschliessend an die Hauptversammlung in Goslar im August 1927, von A. BODE, R. BRINKMANN, FR. DAHLGRÜN, O. H. ERDMANNSDÖRFFER, G. FREBOLD, E. FULDA, W. SCHRIEL, HANS STILLE, J. WEIGELT, in *Zeits. der deuts. Geologis Gesells.*, Bd 79, nos 8-10, 1927; 1 fasc. 22 cm.

Zur Palaeogeographie des nordöstlichen Niedersachsens, von HANS STILLE, in *Fachgruppe IV* (*Geologie und Mineralogie*), n° 24, 1932; 1 fasc. 24 cm.

Antrittsrede des Hrn. Stille, in der *Preuss. Akad. der Wissensch.*, 28 Juni 1934; 1 feuille 26 cm.

Die Entwicklung des Amerikanischen Kordillerensgotems in Zeit und Raum, von HANS STILLE. Berlin, Verlag der Akademie der Wissenschaften, 1936; 1 fasc. 26 cm.

Das erste Jahrhundert des Geological Survey of Great Britain, von HANS STILLE, in *Zeits. der Gesellschaft für Erdkunde zu Berlin*, nos 5-6, 1938; 1 extrait 26 cm.

Ausseralpidische Tektonik, von HANS STILLE, in *Geologische Jahresberichte*, Bd 1, 1938; 1 extrait 24,5 cm.

Queratlantische Faltenverbindungen, von HANS STILLE. *Kordillerisch-atlantische Wechselbeziehungen*, von HANS STILLE, in *Geologis. Rundschau*, Bd. XXX, Heft 3-4, 1939; 2 extraits 23 cm.

Extraits de *Zeitsch. der deuts. Geologis. Gesells.* Bd 91, Heft 10, 1939 : *Sardische Faltung un den Ausdruck ophiolithisch*, von HANS STILLE. Bd 95, Heft 1-2, 1943 : *Tektonische Probleme : in der Neuen und der Alten Wilt*, von HANS STILLE. Bd 99, 1947 : *Uralte Anlagen in der Tektonik Europas*, von HANS STILLE. Bd 100, 1948 : *Die Kaledonische Faltung Mitteleuropas im Bilde der gesamteurapäischen*, von HANS STILLE; 4 extraits 25 cm.

Magmato-tektonische Verhältnisse Bulgariens in Lichte allgemeinerer Erfahrungen, von HANS STILLE. Sofia, Imprimerie de l'État, 1940; 1 fasc. 23 cm.

Wandlungen im Magmatismus unserer Erde, von HANS STILLE, in *Die Naturwissenschaften* 1940, Heft 21; 1 extrait 27 cm.

Klassensitzungen am 9. mai 1940. *Breitenparallele und diagonale Erdtektonik*, von HANS STILLE, in *Jahrbuch der Preuss. Akad. der Wissensch.*, 1940; 1 feuille 30 cm.

Geotektonische Gliederung der Erdgeschichte, von HANS STILLE. Berlin Verlag der Akademie der Wissenschaften, 1944; 1 fasc. 29,5 cm.

(*A suivre*).

TABLE DES ARTICLES

N° 4.

Séance du 25 Juillet 1960.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS (*suite*)